

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Technologies de matériaux

**Electrodéposition d'un semi-conducteur de type
oxydes métalliques en vue d'application
environnementales**

Présenté par :

Heraoua Imed

Encadré par :

KHELIFA Abd Allah

Année universitaire 2016/2017

Sommaire

Introduction générale	1
Partie bibliographique	
Chap.1 : Semi-conducteurs	
1.1 Notions fondamentales	
1.1.1 L'énergie d'un électron	3
1.1.2 Impact sur les propriétés des matériaux.....	4
1.1.3 Les matériaux semi-conducteurs.....	4
1.1.4 Les Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques.....	5
1.1.5 Les différents dopages.....	6
1.2 Electrodeposition des semi-conducteurs	
1.2.1 Introduction.....	7
1.2.2 Principe de la déposition électrochimique.....	7
1.2.3 Mécanismes d'électrodeposition.....	9
1.2.4 Avantages de l'électrodeposition.....	11
1.3 Dépôt simultané (codépôt).....	11
Chap.2 Pollution et dépollution	
2.1 Principaux types de contamination de l'eau.....	12
2.1.1 La pollution chimique.....	13
2.1.2 La pollution microbiologique.....	13
2.2 Procédés classiques de dépollution de l'eau.....	13
2.2.1 Les procédés physiques.....	13
2.2.2 Les procédés biologiques.....	14
2.2.3 Les procédés chimiques.....	14
2.2.4 Les principaux POA photochimiques.....	14
2.3 Photocatalyse	
2.3.1 Principe de la photocatalyse.....	14
2.3.2 Recombinaison et piégeage des charges photo-induites.....	17
2.3.3 Les semi-conducteurs pour la photocatalyse	17
2.4 Présentation des matériaux étudiés	
2.4.1 Généralités sur le Cu ₂ O.....	19
2.4.1.1 Propriétés physiques.....	19

2.4.1.2 Structure cristalline.....	20
2.4.1.3 Magnétisme et conduction électrique.....	20
2.4.1.4 Propriétés optoélectroniques.....	21
2.4.2 Généralités sur le ZnO.....	21
2.4.2.1 Propriétés structurales.....	22
2.4.2.2 Propriétés électriques.....	22
2.4.2.3 Propriétés optiques.....	23
2.4.2.4 Propriétés physiques.....	23
2.4.1.5 Propriétés catalytiques	24

Partie expérimentale

Chap.3 : Techniques expérimentales

1.1 Matériels et produits utilisés.....	25
1.1.1 Produits chimique.....	25
1.1.2 Matériels utilisés.....	25
1.1.3 Bain d'électrodéposition.....	26
1.1.4 Le substrat.....	27
1.2 Montage d'électrodéposition.....	27
1.3 Cellule de photocatalyse.....	31
1.4 Techniques de caractérisation.....	31
1.4.1 Photo spectrométrie UV-visible.....	31

Chap.4 Résultats et discussion

2.1 Electrodéposition de Cu ₂ O.....	34
2.2 Electrodéposition de Cu ₂ O/Zn ²⁺	35
2.2.1 Choix du bain.....	39
2.2.2 Choix des conditions opératoires.....	39
2.3 Dégradation de bleu de méthylène sur Cu ₂ O.....	40
2.4 Dégradation de bleu de méthylène sur Cu ₂ O/Zn ²⁺	43

2.5 Conclusion	47
Conclusion et perspective	48
Bibliographie	49

Introduction générale

L'électrochimie s'intéresse aux interactions entre la chimie et l'électricité. Les réactions électrochimiques sont des phénomènes qui se manifestent aux interfaces entre deux matériaux conducteurs (électrique et ionique) lorsqu'on y applique un transfert de charge. Ce transfert de charge entre les deux matériaux implique des changements d'états d'oxydation et donc des changements de propriétés. Les domaines d'applications de l'électrochimie sont nombreux : on peut citer notamment l'électrosynthèse, le traitement de surface, le stockage/conversion de l'énergie et les méthodes d'analyses. Nous allons nous intéresser aux réactions électrochimiques ayant lieu en solution aqueuse, entre l'électrolyte (la solution ionique) et des électrodes métalliques (substrats), ceci dans le but de synthétiser des couches minces d'oxydes métalliques de type semi-conducteurs.

Les oxydes semi-conducteurs à faibles *gap*, simples à manipuler, sont très recherchés pour leurs propriétés optoélectroniques qui permettent une utilisation dans diverses applications basée sur la conversion de l'énergie solaire. En effet, une fois exposés à la lumière, ces

matériaux peuvent générer des porteurs (électrons - trous) qui seront utilisés dans des réactions chimiques (photochimie) ou dans des processus physiques (photovoltaïque).

Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration de matériaux micro- ou nanostructurés, on peut citer la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition). Ces méthodes sont les plus utilisées et sont très au point, mais elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Il existe d'autres méthodes d'élaboration moins onéreuses et plus accessibles, notamment l'électrodéposition.

La synthèse par voie électrochimique a été choisie pour notre étude, car elle est peu onéreuse, simple à mettre en œuvre et conduit à la formation de matériaux de haute qualité. Elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation.

Depuis près de quatre décennies, de nouvelles techniques d'oxydation avancées se développent et permettent d'éliminer les composés organiques les plus récalcitrants et dangereux, quelques fois de l'ordre de μg dans les eaux. Ainsi la sonolyse, la radiolyse et la photocatalyse sont des techniques physico-chimiques basées sur l'utilisation des entités radicalaires pour oxyder les molécules organiques [1]. Particulièrement la photoélectrocatalyse, mise en route en 1972 avec les travaux de *Fujishima et Honda* [2], est devenue l'une des méthodes de la chimie verte pour la dépollution basée sur l'utilisation des semi-conducteurs [3]

Le premier objectif de l'étude sur la phase Cu_2O était l'obtention de cette phase pure et stable. L'intérêt ultime de l'étude résidait dans la possibilité d'insérer dans la structure de Cu_2O des ions Zn^{2+} , qui pourraient soit occuper des sites interstitiels ou former une phase de type ZnO pour laquelle les conditions de dépôt sont favorables, cette nouvelle structure est réalisée dans le but de rendre la couche semi-conductrice plus réactive et/ou plus efficace envers les composés polluants vis-à-vis de la conversion de l'énergie lumineuse et réussir une Applications de dépollutions par photocatalyse

Après une introduction générale notre manuscrit est en deux parties :

- La première partie fondamentale composée de deux chapitres : semi-conducteurs et Pollution et dépollution
- La deuxième partie expérimentale comprend aussi deux chapitres : Techniques expérimentales et Résultats et discussion.

Chapitre 1 : Semi-conducteurs

1.1 Notions fondamentales :

1.1.1 L'énergie d'un électron :

Dans la théorie quantique, les électrons n'occupent pas une place définie, mais ont une certaine probabilité d'occuper une région de l'espace autour du noyau, Un électron isolé, détaché de tout atome ou de tout matériau peut prendre n'importe quelle valeur d'énergie dans un solide, ce qui nous intéresse le plus. La situation est intermédiaire : l'énergie des électrons peut prendre toute valeur à l'intérieur d'un intervalle dépendant de la structure du matériau, on parle de **bandes d'énergie**. Il peut exister plusieurs bandes : **les bandes permises**. A l'inverse **les bandes interdites**. [4]

A l'état fondamental de la matière, c'est-à-dire quand la température tend vers le zéro absolu (0 Kelvin ou $-273,15^{\circ}\text{C}$), deux bandes ont un rôle particulier :

- **la bande de valence** est la dernière bande d'énergie complètement remplie d'électrons.

- **la bande de conduction** est la bande d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande de valence, mais qui n'est pas remplie. L'énergie qui sépare ces deux bandes est appelée **gap**, ou **band gap**.

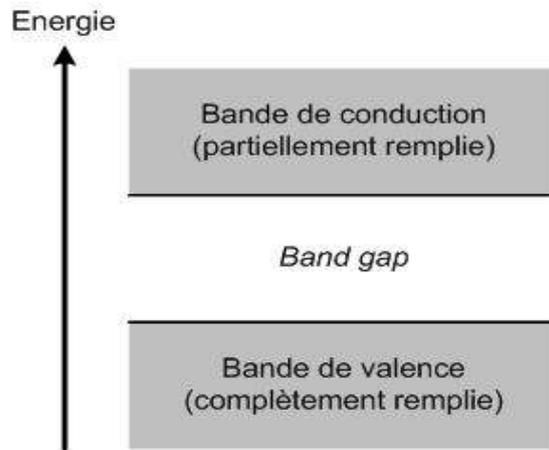


Figure 1.1 : schéma représentatif des bandes d'énergie.

La répartition des électrons dans les niveaux obéit aux lois de la thermodynamique statistique. Au zéro absolu, seuls sont peuplés les niveaux de plus basse énergie.

Dans les isolants, les bandes d'énergie les plus faibles sont entièrement pleines. La hauteur de la bande interdite est grande ($\gg 5$ eV). Il n'y a pas de niveaux d'énergie accessibles et pas de conduction.

Dans les conducteurs, la dernière bande occupée est partiellement remplie il existe beaucoup de niveaux disponibles et la conduction est grande.

Pour les semi-conducteurs, le taux de remplissage de la dernière bande occupée est soit très faible soit très important. La hauteur de la bande interdite est faible ($\gg 1$ eV). La conduction est faible et varie beaucoup avec la température.

1.1.2 Impact sur les propriétés des matériaux :

Pour finalement savoir si un matériau est isolant, conducteur ou semi-conducteur, il faut s'intéresser aux remplissages des bandes de valence et de conduction et à la taille du gap [5], à l'état fondamental de la matière.

- Si la bande de conduction est partiellement remplie, quelle que soit la taille du gap, des électrons au sein du matériau participent à la conduction électrique : le matériau est conducteur
- Si la bande de conduction est vide :
 - si le gap est grand (plusieurs électrons-volt), aucun électron du matériau ne peut participer à la conduction : le matériau est isolant
 - si le gap est suffisamment petit (de l'ordre de l'électron-volt), le matériau est, au repos, isolant. Mais la moindre excitation, thermique ou électrique, permet à certains électrons de la bande de valence de franchir le gap et le matériau devient conducteur. On parle alors de matériau semi-conducteur [6]

1.1.3 Les matériaux semi-conducteurs :

1.1.3.1. Les semi-conducteurs de la colonne IV :

Dans le tableau périodique des éléments, les semi-conducteurs se situent dans la colonne IV, Les atomes du semi-conducteur peuvent s'ordonner en cristaux très compacts, et dans ces cristaux, les 4 places occupées se situent dans des niveaux d'énergies basses, et les places vacantes dans des niveaux plus élevés [7]. Ce sont les bandes permises, et plus précisément, de valence et de conduction respectivement.

1.1.3.2 Les semi-conducteurs composés :

Certains cristaux composés de différents éléments peuvent également présenter des propriétés semi-conductrices. Il existe notamment des semi-conducteurs dits III-V et II-VI. Qui sont, dans le premier cas composés d'éléments de la colonne III et de la colonne V du tableau périodique, et dans le deuxième cas composés d'éléments de la colonne II et de la colonne VI du tableau périodique.

1.1.4 Les Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques :

1.1.4.1 Semi-conducteurs intrinsèques :

Définition :

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau semi-conducteur pur :

Le matériau est parfaitement régulier et ne contient aucune impureté. Son comportement électrique ne dépend alors que de sa structure et de l'excitation thermique : à 0 K, le

matériau est isolant ; Plus on chauffe, plus le nombre d'électrons arraché à la bande de valence augmente et plus le matériau est conducteur.

1.1.4.2 Semi-conducteurs dopés ou extrinsèques :

Un semi-conducteur extrinsèque est un matériau dopé

Le dopage est une technique qui permet à nos semi-conducteurs de "semi-conduire" plus efficacement. Comme le semi-conducteur intrinsèque n'est pas exploitable. Pour pallier ces contraintes, des "impuretés" sont introduites au sein du solide lors de sa fabrication

- **L'influence des impuretés :**

Les impuretés, avec leur cortège électronique, introduisent au sein du matériau de nouveaux niveaux d'énergie. Si ces niveaux se trouvent dans les bandes permises du semi-conducteur intrinsèque, les impuretés n'ont aucun impact sur les propriétés du semi-conducteur ; tout se passe comme si elles n'existaient pas. En revanche, si les niveaux se trouvent dans la bande interdite, les impuretés modifient considérablement les propriétés du semi-conducteur.

Les dopants sont choisis pour les niveaux électroniques qu'ils introduisent au sein du cristal, et aussi pour leur habilité à ne pas déstabiliser la structure cristalline du matériau et en altérer les propriétés mécaniques. Ainsi, on ne peut pas se permettre d'utiliser des éléments possédant plus d'un électron en plus ou en moins que le silicium.

1.1.5 Les différents dopages :

Il existe donc deux types de dopants, donnant au semi-conducteur des propriétés électroniques différentes :

- des dopants appartenant à la colonne III du tableau périodique, possédant un électron de moins que le silicium ;
- des dopants appartenant à la colonne V du tableau périodique, possédant un électron de plus que le silicium.

1.1.5.1 Dopage de type N :

Le dopage de type N consiste à introduire dans le cristal de semi-conducteur des atomes appartenant à la colonne V, qui possèdent donc 5 électrons sur leur couche de valence. On appelle ces éléments des dopants N.

Lorsqu'un dopant N et un semi-conducteur comme le silicium entre en contact, ils cherchent à partager des paires d'électrons. Ils peuvent ainsi partager chacun 2 paires d'électrons, pour posséder chacun 8 électrons sur leur couche externe.

Un électron du dopant est donc orphelin : il ne peut être partagé, et il ne peut occuper la bande de valence (elle est remplie). Il quitte donc l'atome et devient un électron libre ou délocalisé, capable de conduire le courant [8].

Le cristal présente donc un excès d'électrons, chargés négativement. Le semi-conducteur est donc dit doper N, N pour Négatif.

1.1.5.2 Dopage de type P :

Le dopage de type P consiste à introduire dans le cristal des atomes appartenant à la colonne III, qui possèdent 3 électrons sur leur couche de valence.

Dans le cristal, les atomes de silicium et de dopants P présentent alors 7 électrons sur leur couche externe. Il manque un électron sur cette couche. Cette absence d'électrons, et donc de charge négative, est considérée comme une charge positive, ou trou [9].

Cette nouvelle structure peut également conduire le courant. En effet, sous l'action d'un échauffement, d'une différence de potentiel..., un atome en manque d'électron peut en recevoir un d'un autre atome, qui devient alors déficitaire en électron. Il y a eu un mouvement d'électron d'un atome vers un autre (ou un mouvement de trous dans l'autre sens), par définition, un courant électrique.

1.2 Electrodeposition des semi-conducteurs :

1.2.1 Introduction :

La méthode de fabrication par electrodeposition est une technique de dépôt simple et peu coûteuse. Elle peut être faite par électrolyse à partir d'un électrolyte contenant les sels d'éléments constituant le composé à synthétiser. L'autre avantage est qu'elle peut être pilotée par ordinateur rendant le contrôle du temps de dépôt et du potentiel appliqué plus facile. Pour la réalisation de certaines nano-structures, l'électrodeposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés. Les dépôts peuvent être faits à température ambiante ce qui est très important quand l'interdiffusion n'est pas recherchée. Elle peut aussi permettre de préparer des multicouches de bonne qualité structurale [10] .

En particulier, ce qui nous intéresse, c'est la déposition de composés semi-conducteurs constitués d'au moins un métal et une composante non-métalliques tels que ZnO, Cu₂O

- ✓ Malheureusement, les potentiels de réduction des deux semi-conducteurs sont très différents. La condition principale pour la codéposition des différents constituants du composé est que leurs potentiels de réduction soient égaux. Chose qui est difficile à atteindre pour les semi-conducteurs composés.
- ✓ La plupart des semi-conducteurs composés ont une énergie libre de formation de Gibbs très négative. Cela peut déplacer le potentiel de dépôt de la composante moins noble à une valeur plus positive. En aidant la Co-déposition.
- ✓ Beaucoup de composés semi-conducteurs présentent plusieurs phases. La possibilité de formation multi-phase peut conduire à des complications supplémentaires en termes de contrôle de l'électrodéposition.

1.2.2 Principe de la déposition électrochimique :

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intensiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu...). Mais de manière courante, il s'agit d'environnements aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire.

Si une électrode métallique est plongée dans un bain contenant un de ses sels, un échange électronique peut s'établir entre les orbitales des atomes appartenant à électrode et celles des ions contenus dans électrolyte



Cette réaction traduit un équilibre électrochimique. La relation de Nernst [11] détermine le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal dans électrolyte

$$E_{M^{z+}/M} = E^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{M^{z+}}}{\alpha_M}$$

Avec :

E : potentiel électrochimique du système.

E° : potentiel standard du couple Mn^{z+}/M dans les conditions standard

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

T : température du système (K).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

α_{Mz+} et α_M : Les activités de l'espèce i , on définit l'activité des solides égale à 1

Grâce à ces équations, il est possible de déterminer les domaines de stabilité des espèces métalliques en solution. On obtient ainsi des diagrammes pH-potentiel, un exemple est montré sur la *Figure 1.2* dans le cas du zinc.

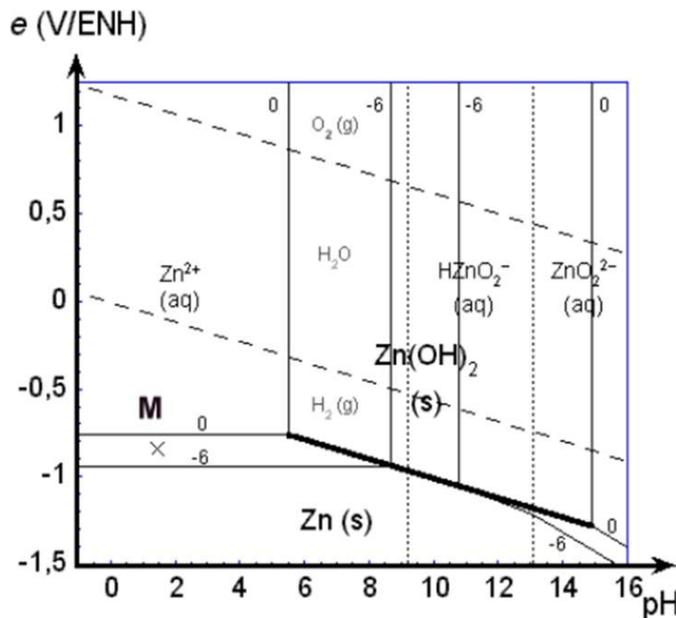


Figure 1.2 : Diagramme de stabilité du zinc en solution [12].

1.2.3 Mécanismes d'électrodéposition :

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électro cristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes [13] :

- **Transfert de masse** : Ce Transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution. Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène

1. **La migration** des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode
2. **La diffusion** liée au mouvement d'espèces dû au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode
3. **La convection** de la solution (agitations mécanique, thermique...).

▪ **Le transfert de charge :**

Depuis plusieurs décennies une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants se confrontent, le plus ancien datant des années 50 [14]. La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode intérieure à 300 Å. considéré comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'adatome ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination. Le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux l'autre théorie plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris [15]. Elle précise que l'ion solvaté vient s'absorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'ion vers un site d'incorporation où il se décharge.

Par ailleurs. Les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires [16].

- **La cristallisation :** Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations. Additifs, température, surtension...) l'adion se développant préférentiellement sur une surface plane. Il diffuse alors vers une imperfection du

réseau cristallin afin de S'y intégrer. Le processus de la formation du dépôt peut se décomposer en deux processus principaux : la germination et la croissance des germes formés. L'électro cristallisation du métal se produit à l'interface d'un substrat conducteur électronique et d'une solution (conducteur ionique). En général. Elle comprend trois étapes :

- i) La formation d'adatoms métalliques, 'Me' adsorbé, sur le même substrat métallique 'Me', ou sur un substrat S de type différent.
- ii) La formation d'une phase bi-dimensionnelle (2D) et/ou à trois dimensions (3D) après une phase de germination et de croissance de germes.
- iii) La croissance en 3D du dépôt de 'Me'.

Par ailleurs. La formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité. Les choix de potentiels de décharge, des gammes de température, des densités de courant et d'agitations. Constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées.

L'ajout de certaines substances dans électrolyte peut engendrer modifications de cinétiques et de croissances des dépôts. Ces additifs inorganiques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites. Absence de piqûres...) [17].

1.2.4 Avantages de L'électrodéposition :

La technique de dépôt électrolytique offre plusieurs avantages en comparaison à d'autres techniques de dépôt, la texture du matériel électrodéposé dépend de la composition de l'électrolyte. La composition, la morphologie, et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode [18] la simplicité, le bas coût, un état doux de croissance du film et de sa capacité intrinsèque de contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électrique telles que la densité de courant, la charge ou le

potentiel de dépôt. Le rendement élevé, l'amortissement de l'équipement électrochimique, et la bonne reproductibilité des résultats.

1.3 Dépôt simultané (codépôt) :

En raison de la complexité des électrolytes utilisés, la codéposition est moins aisée à réaliser que l'électrodéposition d'un métal unique. Pour que deux cations métalliques puissent se réduire simultanément à la cathode, il importe de les porter à un même potentiel de décharge E_d au cours de l'électrolyse [19]. Pour ce faire, il est nécessaire d'imposer une différence de potentiel aux bornes du réacteur électrolytique de sorte que le potentiel de la cathode ait une valeur plus négative que celle du potentiel de décharge du métal le moins noble (figure 1.3). Ainsi, la densité de courant imposé j_d permet de déposer les deux métaux avec des vitesses individuelles de dépôt proportionnelles aux densités de courant j_1 et j_2 respectivement.

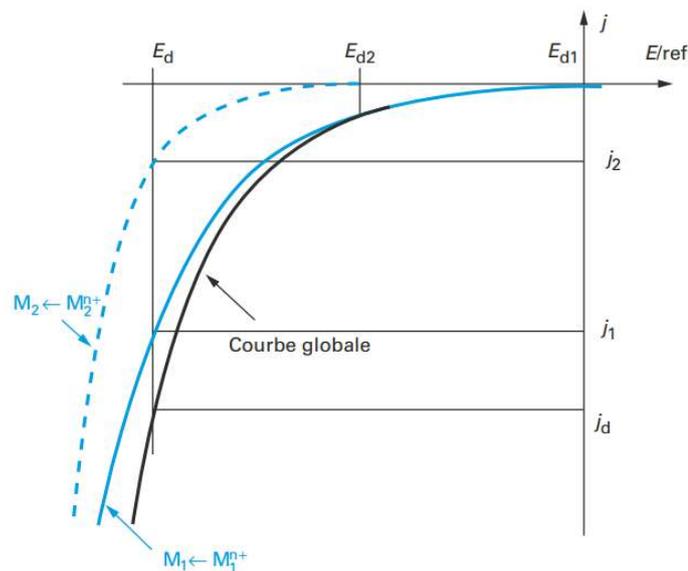


Figure 1.3 : Schéma des courbes j/E cathodiques relatives à la codéposition de deux métaux M_1 et M_2

Cela peut être réalisé, soit :

- en diminuant la concentration de l'espèce la plus noble dans l'électrolyte, donc son potentiel thermodynamique, et partant, de rapprocher les potentiels d'équilibre des deux métaux.
- en modifiant les potentiels thermodynamiques des métaux via des agents complexant

(organiques ou inorganiques, selon le cas) pour réduire l'activité de l'ion libre à des valeurs très faibles. Classiquement, l'agent complexant est choisi de sorte :

- qu'il se combine avec les ions du métal le plus noble.
- que la codéposition ne se fasse pas dans un domaine de potentiel favorable au dégagement de dihydrogène

Chapitre 2 : Pollution et dépollution

2.1 Principaux types de contamination de l'eau :

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Les principales manifestations de la pollution des eaux de surface sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme.

Dans le but d'enrayer la croissance de la pollution des eaux, la qualité de l'eau est de plus en plus strictement réglementée et cette réglementation suit l'évolution des performances des techniques d'analyse. L'organisation Mondiale de la Santé (OMS) publie des recommandations sur la qualité des eaux d'alimentation [20]-[21].

Les critères d'une eau propre sont spécifiques des paramètres microbiologiques, organoleptiques (couleur, odeur, saveur) et physico-chimiques (pH, conductivité...). D'autres réglementations limitent la présence des substances chimiques minérales (nitrates, plomb, cyanures...), organiques (pesticides, aromatiques polycycliques...), ou encore les

substances liées aux produits de désinfection (hypochlorite, bromates...) et à la radioactivité.

2.1.1 La pollution chimique :

Le risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (aménagement, industrie, agriculture)

Les pesticides constituent un problème majeur pour l'environnement, Sur le plan chimique, on distingue plusieurs groupes de pesticides. Les plus persistants sont les hydrocarbures chlorés (e.g : le DDT, 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)-éthane) qui s'accumulent dans les tissus graisseux [22].

Les métaux lourds, métaux ayant une densité supérieure à 5 g/cm^3 (plomb, mercure, cadmium...) ne sont pas dégradables par voies chimique et biologique. Ils forment une famille de polluants très dangereux [23].

2.1.2 La pollution microbiologique :

L'eau peut contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries et les virus [24], La pollution microbiologique a souvent pour source des eaux usées improprement traitées ou des eaux de ruissellement provenant d'installations d'élevage et se déversant dans les cours d'eau

2.2 Procédés classiques de dépollution de l'eau :

Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Ils forment une chaîne de traitement, plus ou moins sophistiquée qui doit être évolutive étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées. Les méthodes utilisées sont classées selon trois catégories principales : les procédés physiques, biologiques et chimiques.

2.2.1 Les procédés physiques :

Des opérations physiques ou mécaniques permettent un prétraitement de l'eau brute comme :

- L'adsorption sur charbons actifs
- Les technologies membranaires

- La filtration

2.2.2 Les procédés biologiques :

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés en particulier pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Le traitement des contaminants repose sur l'utilisation de microorganismes qui dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité [25].

2.2.3 Les procédés chimiques :

Les traitements chimiques peuvent être classés selon deux groupes :

- 1) les méthodes de récupération qui consistent à précipiter, complexer ou coaguler (La clarification, La précipitation).
- 2) les méthodes d'oxydation.
 - Les méthodes d'oxydation classiques (La chloration, L'ozonation) [26] [27].
 - Les procédés d'oxydation avancés POA (POA non photochimiques, POA photochimiques) [28] [29].

2.2.4 Les principaux POA photochimiques :

Les procédés d'oxydation avancés (POA) photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyle généralement par la photolyse d'un solvant (H_2O) et/ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur.

- La photolyse de H_2O_2 (UV/ H_2O_2)
- la photolyse de l'ozone (O_3 /UV)
- la photo-peroxonation (O_3 / H_2O_2 / UV)
- la photocatalyse hétérogène [30]

2.3 La photocatalyse :

La photocatalyse est une technologie d'oxydation avancée émergente qui trouve de nombreux domaines d'application environnementale pour la purification de l'air ou de l'eau ou pour les applications autonettoyants, elle repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière, Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son

principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur.

La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes [31]. Un siècle plus tard, les propriétés photocatalytiques du pigment « titane blanc » utilisé dans les peintures ont été observées. En 1972, Fujishima et Honda ont réalisé la première décomposition de l'eau sur des électrodes de TiO_2 [32]. Quatre ans plus tard, Carey et al. réalisèrent la dégradation du biphenyle et du chlorobiphenyle en présence de TiO_2 [33]. Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le domaine de la photocatalyse, essentiellement dans un but de dépollution.

2.3.1 Principe de la photocatalyse :

La photocatalyse est l'action d'une substance nommée « photocatalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction.

La photocatalyse repose sur l'absorption, par un photocatalyseur généralement semi-conducteur (Sc), d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à l'énergie (E_g) de sa bande interdite (différence d'énergie entre la bande de valence (BV) ou dernière bande totalement ou partiellement occupée par des électrons dans la théorie des bandes) et la bande de conduction (BC) ou première bande non occupée par des électrons. Cette absorption d'énergie entraîne le passage d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction (figure 2.1) créant des lacunes électroniques, communément appelées « trous », (h^+) dans la bande de valence. Les paires électrons-trous (e^-/h^+) ainsi générées donnent au solide ses propriétés oxydo-réductrices. Ces paires (e^-/h^+) peuvent se recombiner, soit directement, soit indirectement (via les défauts de surface) par des processus radiatifs ou non, sans donner lieu à une réaction chimique (recombinaison de charges). En revanche, si les charges photogénérées migrent en surface et rencontrent un accepteur et un donneur d'électron adsorbés à la surface, un transfert de charge se produit. Dans le système de photo-oxydation deux voies de réactions sont prévues. L'une concerne les réactions d'oxydation causées par les trous positifs conduisant à la formation de radicaux hydroxyles, l'autre concerne les réactions de réduction résultant du transfert

d'électron de la bande de valence vers la bande de conduction, en présence d'un polluant en solution aqueuse, ce dernier peut céder un électron à un trou h^+ et s'oxyder. L'oxydation de cette dernière espèce se poursuivra jusqu'à minéralisation complète

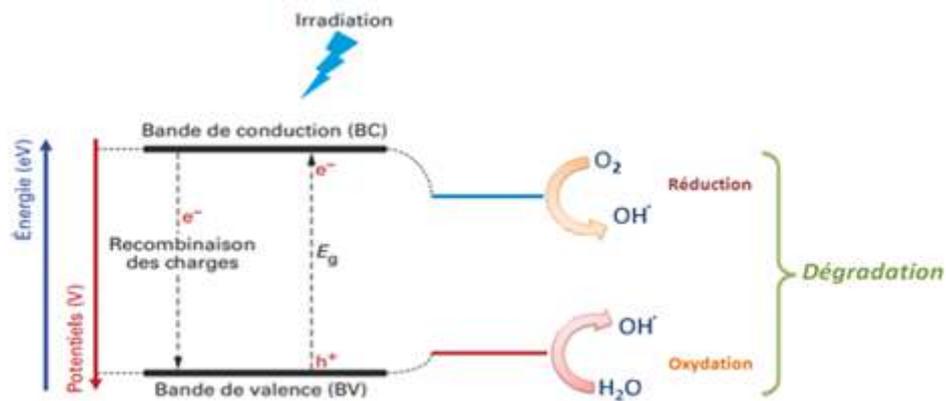


Figure 2.1 : Schéma de principe de la photocatalyse. [32].

Le mécanisme global de la photocatalyse hétérogène se découpe donc en cinq étapes :

- 1/ Migration diffusionnel des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2/ Adsorption d'au moins un réactif.
- 3/ Réaction à la surface.
- 4/ Désorption des produits de réaction.
- 5/ Migration diffusionnel des produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide.

La réaction photocatalytique proprement dite correspond à l'étape 3. L'efficacité photocatalytique est donc fonction de plusieurs paramètres : nombre et temps de vie des porteurs de charges, vitesses d'adsorption/désorption et vitesse des réactions mises en jeu. La photocatalyse hétérogène intervient dans une grande variété de réactions : oxydation totale (minéralisation) ou ménagée, déshydrogénation, transferts d'hydrogène, déposition de métaux, réduction des ions métalliques.

La photocatalyse offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage, elle permet la minéralisation totale des polluants tout en respectant l'intégrité de l'environnement. Elle se fait à la température ambiante à condition que ces composés possèdent un potentiel redox thermodynamiquement compatible avec les niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction [34]. Le transfert des charges est plus efficace si les espèces sont pré adsorbées à la surface du photocatalyseur [35].

2.3.1.1 Recombinaison et piégeage des charges photo-induites :

La recombinaison de la paire (e^- , h^+) peut avoir lieu à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou à sa surface et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie (Figure 2.2). Etant donné que ce sont les réactions d'oxydation et de réduction intéressantes pour le domaine de la dépollution, cette recombinaison doit être évitée le plus efficacement possible. Le piégeage des électrons et/ou les trous rend la photo-catalyse plus efficace. Parce que la recombinaison est un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), la vitesse du piégeage doit être élevée (une nanoseconde pour les électrons et 250 ns pour les trous) [36]. La vitesse requise étant plus rapide que celle de la diffusion, les pièges doivent être pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo excitation.

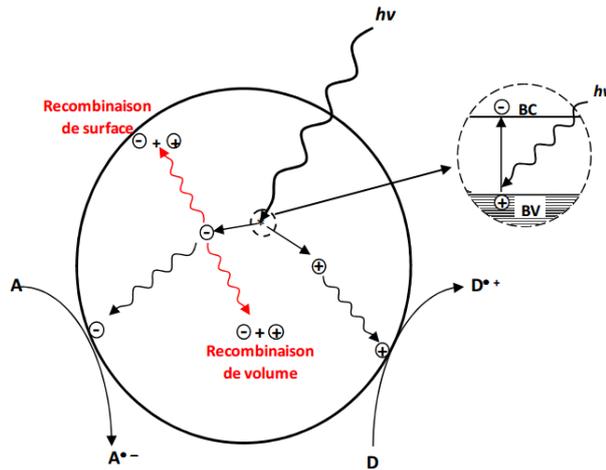


Figure 2.2 : Recombinaison des charges photoinduites[37].

2.3.2 Les semi-conducteurs pour la photocatalyse :

Le domaine spectral de la photocatalyse dépend évidemment de la nature du photocatalyseur, entité qui absorbe la lumière afin d'activer la réaction, et donc de l'énergie de sa bande interdite, E_g .

Les différentes propriétés physiques de certains semi-conducteurs sont rassemblées dans la (figure 2.3). D'après les données de la figure 2, l'énergie de la bande interdite E_g varie depuis le visible (pour CdSe, CdS, Fe_2O_3 , WO_3 , ou le TiO_2), jusqu'à l'UV-A (ZnO , ZnS).

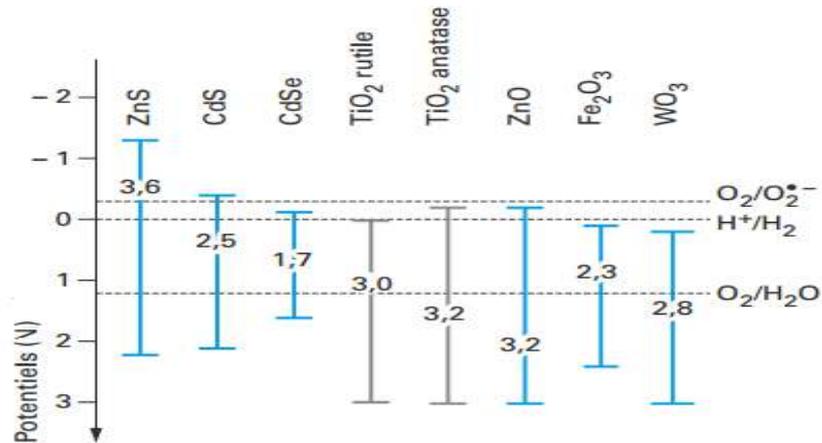


Figure 2.3 : Position des bandes de valence et de conduction pour certains semi-conducteurs [32].

Le choix d'un semi-conducteur pour la photocatalyse est donc imposé par la valeur énergétique E_g de la bande interdite et par ses potentiels ECB et EVB, qui conditionnent la faisabilité des demi-réactions d'oxydo-réduction. Certains de ces semi-conducteurs sont utilisés pour des applications dans le domaine de l'énergie (cellules photo-électrochimiques pour la dissociation de l'eau ou la production d'électricité...).

L'utilisation des semi-conducteurs dans le domaine de la photocatalyse peut être optimisée en modifiant les propriétés physico-chimiques du matériau. Ceci est possible en le dopant avec d'autres éléments ou en le combinant avec des matériaux différents. Des recherches intensives sont consacrées à l'élargissement de la gamme spectrale d'absorption du matériau vers le domaine du visible, ce qui permettrait d'utiliser le rayonnement solaire comme source de radiation.

L'intérêt principal de la photocatalyse réside dans son efficacité à éliminer une large gamme de polluants, en particulier ceux difficilement oxydables par les méthodes conventionnelles. En outre, cette technique permet de transformer certains composés toxiques en composés moins toxiques.

2.4 Présentation des matériaux étudiés :

2.4.1 Généralités sur le Cu_2O

L'oxyde cuivreux, de formule Cu_2O , est un composé de couleur rouge-brun, De par sa coloration, l'oxyde cuivreux trouve des applications en tant que pigment pour le verre, les céramiques et les émaux. Des applications en tant que catalyseur, antimicrobien, fongicide sont également connues. En parallèle, l'oxyde cuivreux possède également des propriétés semi-conductrices de type **p** connues depuis les années 1917 grâce aux travaux de Earle Hesse Kennard [38], Il s'agit du premier oxyde connu possédant des propriétés semi conductrices. Il a trouvé des applications dès 1926 grâce aux travaux de L.O. Grondahl [39], il existe naturellement sous forme de minerai : la cuprite

En particulier, l'oxyde cuivreux a été connu et utilisé en tant que matériau semi-conducteur avant le silicium, qui lui a commencé à être utilisé vers la fin des années 40

2.4.1.1 Propriétés physiques :

Les propriétés physiques de l'oxyde cuivreux sont résumées dans le *Tableau 2.3*.

Propriétés	valeur
Formule	Cu_2O
Apparence Solide	rouge-brun
Masse molaire	$143,09 \text{ g.mol}^{-1}$
Masse volumique	$6,0 \text{ g/cm}^3$
Température de fusion	$1232 \text{ }^\circ\text{C}$
Température d'ébullition	$1800 \text{ }^\circ\text{C}$
Largeur de bande interdite	$2,137 \text{ eV}$
Structure cristalline	Cubique
Paramètre de maille	$4,2696 \text{ \AA}$
Toxicité	Nocif par inhalation et par ingestion

Tableau 2.3 : Propriétés physiques de l'oxyde cuivreux [40].

2.4.1.2 Structure cristalline :

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pn}3 \text{ m}$. Les

ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$ (Figure 2.6).

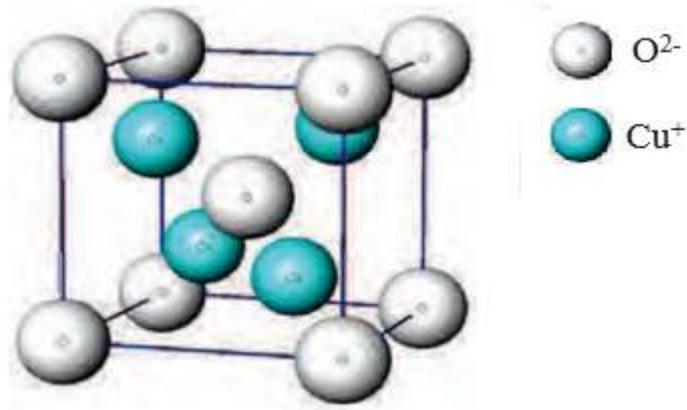


Figure 2.4 : Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O [41].

2.4.1.3 Magnétisme et conduction électrique :

La conductivité électrique de la cuprite Cu_2O est généralement expliquée par la présence d'un excès d'oxygène liés à la formation de lacunes de cuivre V_{Cu} ou d'oxygène interstitiels ; ces défauts confèrent au Cu_2O une conduction électrique de type p présentant une large mobilité de porteurs positifs à l'ambiante, $\mu_p \sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en forme de couche mince [42].

La configuration électronique du Cu^+ en $(4s, 3d^{10})$ implique que tous les électrons soient appariés rendant le composé diamagnétique à température ambiante. La présence d'un hystérésis, observé parfois à basse température dans Cu_2O , caractéristique d'un ordre ferromagnétique, a été attribuée à du Cu^{2+} (d^9) magnétique. Ce Cu^{2+} serait dû à la formation de lacunes dans le sous réseau anionique.

La topologie tridimensionnelle des liaisons intermétalliques dans la structure cristalline de Cu_2O lui confère des interactions d^{10} - d^{10} bien plus efficaces que dans un arrangement bidimensionnel tel qu'observé dans la structure delafossite. La couleur rouge/orangée de Cu_2O en comparaison avec la transparence de CuAlO_2 (structure delafossite) et la plus faible conductivité électrique de ce dernier peuvent être expliquées par la différence d'interactions Cu-Cu obtenues dans ces types de composés.

2.4.1.4 Propriétés optoélectroniques :

Dans structure de bande de la cuprite Cu_2O le haut de la bande de valence (BV) présente un caractère dominant 3d lié à l'hybridation d'orbitales Cu^+ ($3d^{10}$) et d'orbitales O^{2-} ($2p^6$). Son origine est liée au fort recouvrement σ intervenant entre orbitales 2p de l'oxygène avec les orbitales $3d_{z^2}$ du cuivre ainsi qu'à un faible recouvrement lié au recouvrement d'orbitales π : $3d_{xz}$ $3d_{xy}$ $3d_{yz}$ [43]. La bande de conduction (BC) quant à elle correspond aux orbitales 4s du Cu^+ vides. Le transfert de charges correspondant au *gap* du matériau se fait donc entre orbitales de type d du cation Cu^+ (Figure 2.7).

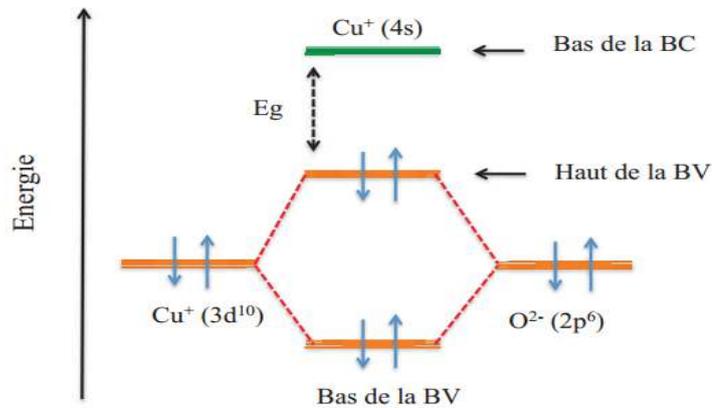


Figure 2.5 : Formation de la bande de valence et de la bande de conduction de Cu_2O .

Le *gap* optique de Cu_2O varie selon la méthode d'élaboration et de mise en forme. En effet, le *gap* optique de Cu_2O est proche 2 eV [44] à l'état de massif tandis que sur films, des valeurs supérieures ont été observées [45, 46, 47]. Cette augmentation du *gap* est expliquée dans la littérature par un effet de confinement quantique lié à une diminution de la taille des particules [48].

2.4.2 Généralités sur le ZnO :

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques, et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. Nous nous intéresserons uniquement à la structure de type Wurtzite dans cette thèse.

2.4.2.1 Propriétés structurales du ZnO :

Le ZnO de structure hexagonale compacte Würtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} décalés d'un vecteur $u=0,379 c$ (Figure 2.5). Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par $a = 0,32498 \text{ nm}$ et $c = 0,52066 \text{ nm}$ [49] avec un rapport de c/a égal à 1,602 qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale

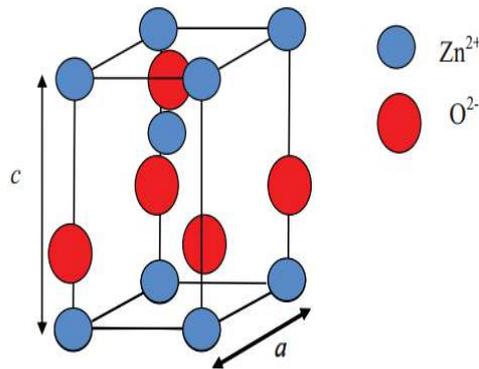


Figure 2.6 : Maille primitive de la phase Würtzite du ZnO.

2.4.2.2 Propriétés électriques du ZnO :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37eV à température ambiante [50]-[51]. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [52]. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3,30 à 3,39 eV [53]-[54]. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau périodique des éléments. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du groupe VII du tableau périodique des éléments. Dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes.

2.4.2.3 Propriétés optiques du ZnO :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son

large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive oxide) lorsqu'il est dopé. Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions : elle se propagera ainsi suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) et sera soumise à un indice de réfraction dit ordinaire noté n_o ; et elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté n_e .

Le spectre de photoluminescence (PL) du ZnO présente plusieurs branches d'émission allant du proche UV (350 nm) au domaine du visible (400-700 nm). Il se caractérise par une forte énergie du premier et du deuxième excitons qui sont respectivement de 60 meV et de 15 meV [55], comparables à l'énergie de l'agitation thermique ambiante de 20 meV. L'énergie du premier exciton du ZnO est largement supérieure à celle des autres matériaux semiconducteurs : ZnS (20 meV), GaN (21 meV) [56], Si (14,7 meV), AsGa (4,2 meV) [57].

2.4.2.4 Propriétés physiques du ZnO :

Différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc sont regroupées dans le tableau 2.2 :

Propriétés	Valeurs
Structure cristalline	Wurtzite
Point de fusion	1975°C
Paramètres de maille à 300 K	a = 0,32495 nm c = 0,52069 nm
Densité volumique à 300 K	5,675 g.cm ⁻³
Valeur de bande interdite	3,35 eV
Enthalpie de formation	6,5 10 ⁵ J.mol ⁻¹
Mobilité des électrons à 300 K	205 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ [58]
Constante diélectrique	8,47[59]
Indice de réfraction	2,008 [60]

Tableau 2.2 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme wurtzite.

2.4.2.4 Propriétés catalytiques du ZnO :

L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions : de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [61], et aussi de l'oxydation des phénols [62].

Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur [63].

Chapitre 3 : Techniques expérimentales

3.1 Matériels et produits utilisés :

Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter une description générale des différentes conditions et techniques expérimentales d'élaborations et de caractérisations des échantillons élaborés. Une description des conditions d'élaborations des dépôts et de montage effectué permettent dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

3.1.1 Produits chimiques :

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits suivants :

Produits	Fournisseur	Pureté
Acide lactique ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$)		
Bleu de méthylène ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$)	BIOCHEM Chemopharma	98.0 %
Hydroxyde de sodium (NaOH)	BIOCHEM Chemopharma	97%
Sulfate de Cuivre (CuSO_4)	Flucka	> 99,5 %
Sulfate de Zinc (ZnSO_4)	Flucka	> 98.0 %

Tableau 3.1 : tableau des produits utilisé et leurs fournisseurs et pureté

3.1.2 Matériel utilisés :

- pH-mètre

- Agitateur mécanique avec barreau magnétique
- Balance électronique ‘STARUS’
- Polisseuse
- Potentiostat (EG&G 270A)
- Cellule à double paroi 100 mL
- Bain thermostaté
- Spectrophotomètre UV-visible ‘ SPEKOL’
- Diverse Verrerie

3.1.3 Bain d'électrodéposition :

Les revêtements de Cu_2O et de $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Zn}^{2+}$ sont électrodéposés à partir des bains, et dans des conditions proprement fixés (tableau 3.2, tableau 3.3). Le sulfate de cuivre (CuSO_4) est utilisé comme précurseur des ions Cu^{2+} tandis que le sulfate de Zinc (ZnSO_4) est précurseur des ions Zn^{2+} , de plus l'acide lactique est ajouté à la solution en tant que complexant.

Compositions (mol/L)		
	CuSO_4	0,4
	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	3
Conditions		
	Potentiel imposé ($\text{V}/_{\text{ECS}}$)	-0,4
	pH	9
	temps (min)	60
	température ($^\circ\text{C}$)	65

Tableau 3.2 : Composition chimique du bain d'électrodéposition et conditions opératoires d'obtention un dépôt de Cu_2O

Compositions (mol/L)		
	CuSO_4	0,4
	ZnSO_4	$5 \cdot 10^{-2}/5 \cdot 10^{-3}/5 \cdot 10^{-4}$
	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	3
Conditions		
	Potentiel imposé ($\text{V}/_{\text{ECS}}$)	-0,4

pH	9
temps (min)	60
température (°C)	65

Tableau 3.3 : Composition chimique du bain d'électrodéposition et conditions opératoire d'obtention un dépôt de Cu_2O/Zn^{2+}

3.1.4 Le substrat :

Le substrat utilisé est de l'acier inoxydable de type 316 L, les pièces sont coupées en forme carrée puis redimensionnées au laboratoire, toutes les surfaces ont été isolées avec de la silicone commerciale de sorte que de ne laisser qu'une seule surface de travail qui est de 1 cm²

3.1.4.1 Préparation du substrat :

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour cela nous avons procédé à la préparation de surfaces comme suit :

- **Polissage mécanique :**

Les substrats ont été polis mécaniquement avec courant d'eau en utilisant des disques de carbure de silicium de différentes granulométries (de 220µm à 1200µm) puis rincer à l'eau distillée afin d'obtenir des surfaces de départ identiques, puis rinçage à l'eau distillée

- **Dégraissage chimique :**

Lavage dans l'acétone à température ambiante dans un bain à l'ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'ultrason.

Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination

3.2 Montage d'électrodéposition :

3.2.1 Electrodes :

Le montage utilisé pour effectuer l'électrodéposition est représenté sur la *Figure 3.1*. Il s'agit d'un montage à trois électrodes contrôlé par un potentiostat dont les caractéristiques sont les suivantes :

- **L'électrode de travail** : c'est le substrat sur lequel on va réaliser le dépôt. La nature de l'électrode de travail est importante, elle est choisie en fonction de sa stabilité, de son domaine de polarisation, de ses paramètres de maille, mais également en fonction des études que l'on souhaite faire ultérieurement pour caractériser le matériau déposé. Dans notre cas, le substrat utilisé pour réaliser l'électrode de travail est l'acier inoxydable de type 316 L.

- **L'électrode de référence** : c'est l'électrode qui nous permet de mesurer les potentiels appliqués à l'électrode de travail. L'électrode de référence en électrochimie est l'électrode standard à hydrogène (ESH), son potentiel est choisi comme l'origine de potentiels thermodynamiques à toutes températures. Ce type d'électrode de référence n'est pas aisé à utiliser, on lui préfère souvent les électrodes de référence dites secondaires, telles que : l'électrode au calomel saturé (ECS, + 0,245 V/ESH), l'électrode au sulfate mercurieux (ESM, + 0,651 V/ESH) ou encore l'électrode Ag/AgCl (+ 0,221 V/ESH). Toutes les électrodes sont à jonction de type fibre, c'est-à-dire que le contact entre la solution et l'électrode se fait par un capillaire très fin.

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS) dont le potentiel est de +242mV/ESH à température Standard

- **La contre-électrode** : elle est en platine. Elle doit avoir une surface plus importante que l'électrode de travail pour obtenir une meilleure homogénéité du champ électrique. Elle sert également à la mesure du courant qui traverse la solution.

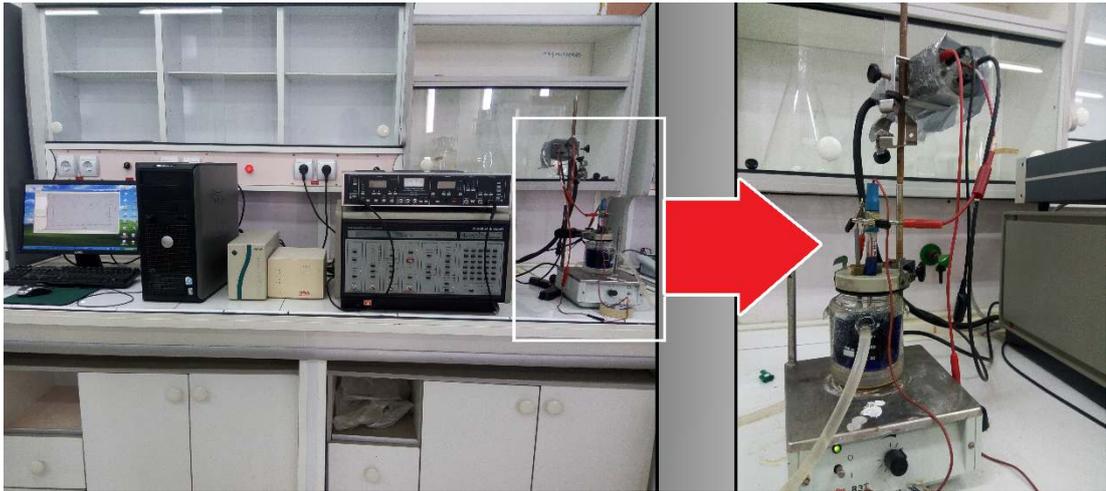


Figure 3.1. Montage de dépôt électrochimique.

Les trois électrodes sont immergées dans la solution électrolytique dont la température est contrôlée par un bain thermostaté, l'agitation étant assurée par un agitateur magnétique.

Le système connecté à un potentiostat est contrôlé par un PC, il permet d'utiliser différentes méthodes de déposition :

- **La voltamétrie cyclique** : cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif.

- **La chronopotentiométrie** : cette méthode consiste en la mesure de la ddp qui apparaît aux bornes d'un système lorsqu'un courant le traverse. Elle est aussi appelée méthode *galvanostatique* ou *intentionstatique*

- **La chronoampérométrie** : La chronoamperométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel imposé. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence

quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline.

La courbe courant en fonction du temps ($i = f(t)$) résultant du dépôt donne, d'après son allure, des indications sur les mécanismes opérant à travers le système électrode/électrolyte

En effet, une décroissance rapide du courant i jusqu'à sa stabilisation indique la formation d'un film, qui est d'autant plus passivant que la valeur de i est faible. En revanche, une augmentation du courant laisse penser que le film conduit plus facilement le courant, ce qui peut être une conséquence du dépôt

L'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrel comme suit :

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2}$$

Où :

i : densité du courant,

n : nombre d'électrons échangés,

F : constante de Faraday.

D : coefficient de diffusion,

C : concentration,

t : temps.

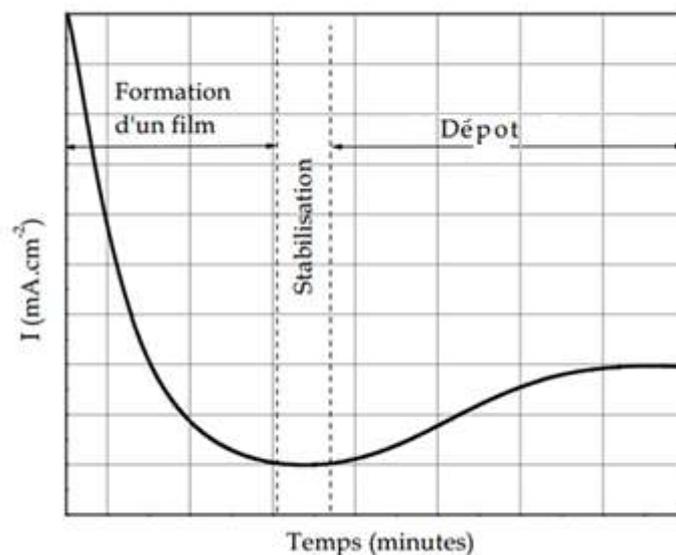


Figure 3.2. Exemple de schéma théorique de la courbe courant-temps (courbe chronoampérométrique).

3.2.2 La Cellule :

La cellule d'électrolyse utilisée, d'une capacité de 75 mL d'électrolyte (figure 3.3) est un cylindre de verre formé de deux parois entre les quelles circule de l'eau thermostatée, maintenant la température constante de la solution à étudier. Un couvercle de verre réduit l'évaporation de l'électrolyte

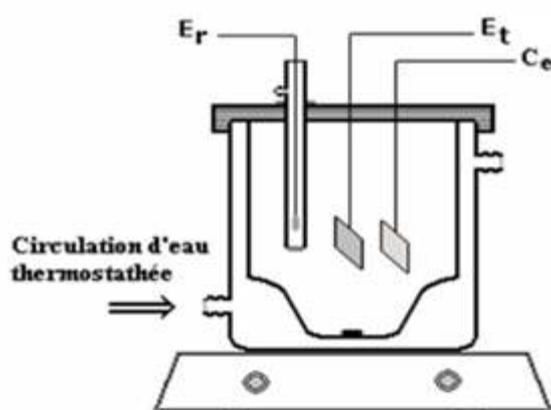


Figure 3.3. Cellule électrochimique thermostatée et disposition des électrodes Pour la préparation du dépôt électrolytique

3.3 Cellule de photocatalyse :

Le réacteur (cellule) permet de suivre la cinétique de photo-dégradation de divers composés organiques particulièrement les colorants. Nous avons utilisé un bécher de volume 80 mL dans lequel un volume de 50 mL de la solution du colorant bleu de méthylène est introduit puis on ajoute 1 mL de peroxyde d'hydrogène (30 %) et on plonge notre électrode et on laisse à l'obscurité pendant 20 à 30 min avant d'exposer à une lampe d'une puissance de 300 watt pour les mesures de photocatalyse.

Sous illumination, nous suivons la décoloration au moins pendant deux heures. Les mesures d'absorption sont faites sur un spectrophotomètre UV-visible de marque 'SPEKOL', Le suivi de la cinétique de décoloration a été répété trois fois dans deux cas de concentrations de colorant différentes.

3.4 Techniques de caractérisation :

3.4.1 Photo spectrométrie UV-visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité.

3.4.1.1 Loi de Beer-Lambert :

Le principe de l'utilisation de la spectrophotométrie pour l'analyse quantitative est basé sur le fait que l'intensité d'absorption (ou d'émission) est fonction de la concentration de la particule qui absorbe (ou qui émet) de la lumière.

Lorsqu'une lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse un milieu homogène, l'intensité de la lumière émergente I décroît selon une fonction exponentielle lorsque l'épaisseur l du milieu absorbant augmente. Si on étudie principalement des solutions, la loi

de Beer fait intervenir les concentrations et s'exprime sous la forme suivante :

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon C l = D$$

Où :

- ϵ coefficient d'extinction molaire ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
- C concentrations de la solution ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- l le chemin optique (cm)
- Le rapport $\frac{I_0}{I}$ est appelé « transmittance » et notée T , celle-ci est reliée à la densité

optique, D (absorbance) par la relation :

$$D = \text{Log} \frac{1}{T}$$

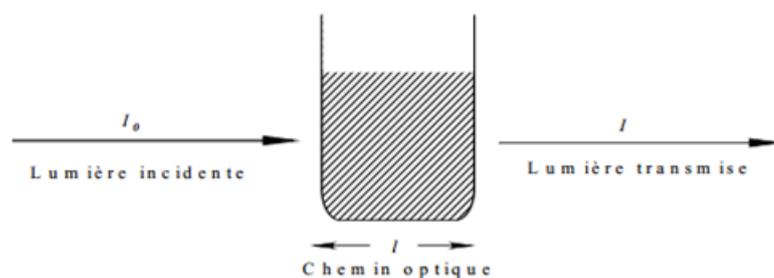


Figure 3.4. Lumière incidente traverse la cuve de spectrophotomètre

3.4.1.2 Méthode de la droite d'étalonnage :

Cette méthode consiste à mesurer la densité optique des solutions contenant des quantités connues et croissantes de l'élément à doser M. On trace la droite d'étalonnage $D = f([M])$. On détermine ensuite la densité optique de la solution de concentration inconnue. Cette valeur, portée sur le graphique, permet de déterminer la concentration de la substance inconnue.

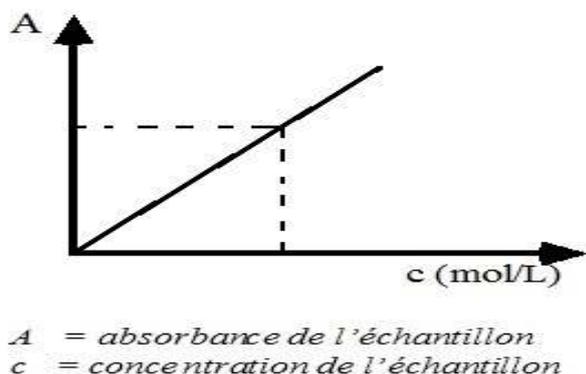


Figure 3.5. Exemple de courbe d'étalonnage.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous allons présenter le mode opératoire de l'électrodéposition des, ainsi une application pour les deux matériaux électrodeposés.

4.1 Electrodeposition de Cu_2O :

Dans un premier lieu on réalise le dépôt de Cu_2O sur le substrat métallique de type acier inoxydable 316L, à partir de 100 mL d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (CuSO_4), avec une concentration de 0.4 M la solution étant complexée avec de l'acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) à un pH de 9 ajusté avec une solution de hydroxyde de sodium (NaOH) d'une concentration de 5 M. La température maintenue à 60°C .

Le potentiel imposé est de -0.4 V/ECS, l'agitation maintenue à 200 tour/min, le temps du dépôt est de 60 minutes. Le système est piloté par ordinateur à l'aide d'un appareil potentiostat (EG&G 270 A).

Les paramètres opératoires (potentiel et pH) ont été déterminés après avoir tracé le diagramme E-pH pour le cuivre, on constate la zone de formation de Cu₂O comme le montre la figure 4.1

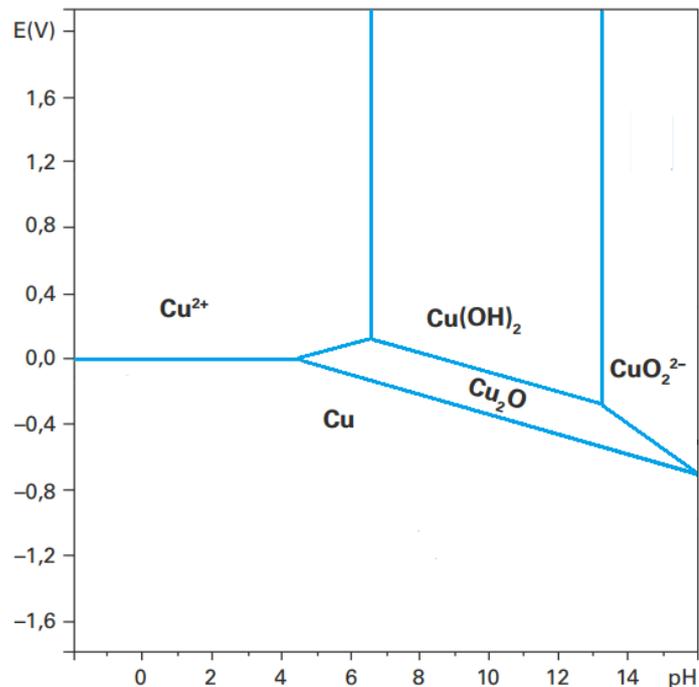


Figure 4.1. Diagramme de Pourbaix du Cuivre

Comme la réaction se passe en milieu basique de pH = 9, et que l'ajout de la soude conduit à la formation du précipité Cu(OH)₂ :



Pour éviter la réaction de précipitation on ajoute de l'acide lactique qui forme avec l'ion Cu²⁺ le complexe Cu(CH₃CHOHCOO)₂ alors l'équation de formation de l'oxyde cuivreux Cu₂O devient :



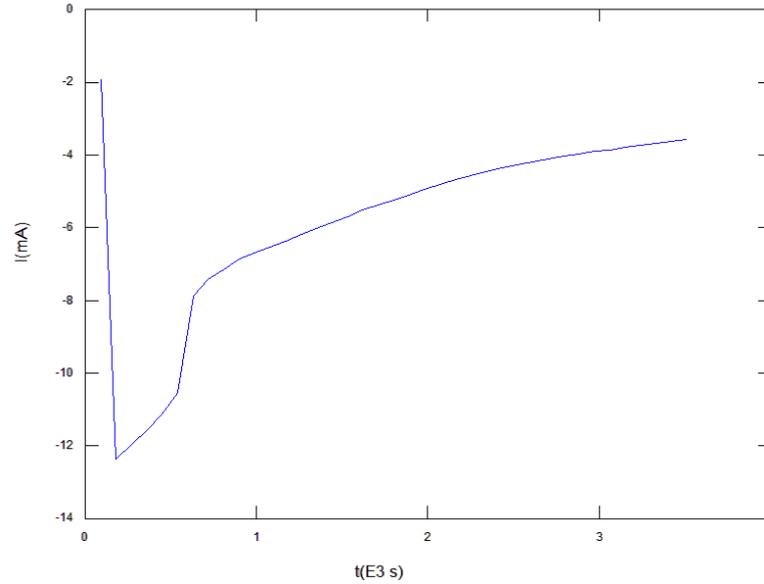


Figure 4.2. Courbe Chronoampérométrique $i = f(t)$ pour le dépôt de Cu_2O

4.2 Electrodeposition de Cu_2O en présence de Zn^{2+} :

Nous utilisons pour l'électrodépôt un système à trois électrodes, dont l'électrode de travail est l'acier inoxydable de type 316 L. Le potentiel imposé est constant de -0.4 V/ ECS . Le procédé de co-dépôt électrochimique de $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Zn}^{2+}$ consiste à faire barboter de l'oxygène, jusqu'à saturation, dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre (CuSO_4) dont la concentration est de 0.4 M complexé avec de l'acide lactique et de sulfate de zinc (ZnSO_4) dont la concentration varie entre 5×10^{-2} , 5×10^{-3} et $5 \times 10^{-4} \text{ M}$. La température de la solution est 60°C . L'oxygène (O_2) est introduit dans la solution par une forte agitation de 500 tour/min pendant une heure avant le dépôt, puis on réduit l'agitation à 200 tour/min durant le dépôt.

L'oxygène est ajouté dans l'espoir de former une phase type ZnO . Toutefois nous n'avons pas eu les outils nécessaires pour confirmer sa formation

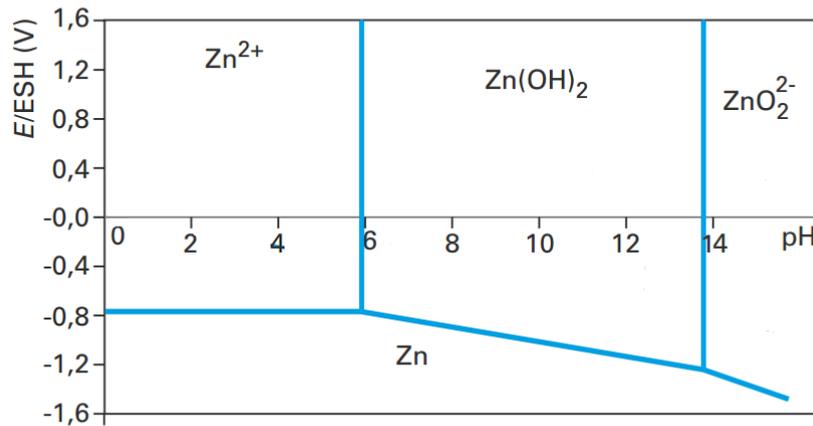
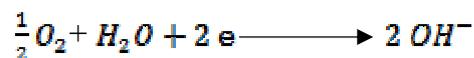


Figure 4.3. Diagramme de Pourbaix du Zinc

L'électrodéposition de couches minces de $Cu_2O + Zn^{2+}$ peut se faire de plusieurs manières. La méthode d'élévation du pH local est la plus utilisée et est celle qui a été choisie pour cette étude.

Cette méthode consiste à produire des ions OH^- au niveau de l'électrode de travail et, de ce fait, à augmenter localement le pH à l'interface électrode/électrolyte. La production d'ions OH^- se fait par réduction électrochimique d'un précurseur. Plusieurs précurseurs sont utilisés dans la littérature, tels que l'oxygène, les nitrates ou encore l'eau oxygénée. Les réactions mises en jeu pour la méthode utilisant la réduction d'oxygène sont données ci-dessous :



L'utilisation des ions nitrate comme précurseur conduit à la formation de dérivés gênants, notamment des nitrites, qui s'accumulent dans le bain électrochimique durant la synthèse. L'oxygène est le précurseur idéal, de plus les produits de la réaction sont neutres, c'est la raison pour laquelle nous avons retenu ce précurseur pour réaliser des dépôts

Dans notre cas, les ions OH^- seront ainsi formés par réduction de l'oxygène à la surface de l'électrode, ils vont ensuite diffuser dans le milieu et ainsi créer un gradient de concentration à l'interface électrode/électrolyte.

Le diagramme de stabilité pH-Potentiel relatif au zinc est montré sur la Figure 4.3. L'augmentation du pH au niveau de l'électrode, qui est due à la réaction de réduction de l'oxygène, correspond à un déplacement sur le diagramme pH-Potentiel vers les pH plus élevés. De plus, si la concentration en OH^- est suffisamment élevée, on observe la formation d'un précipité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$



Les hydroxydes de zinc ainsi formés ne sont pas stables et se déshydrate rapidement pour former de l'oxyde de zinc qui est thermodynamiquement plus stable :

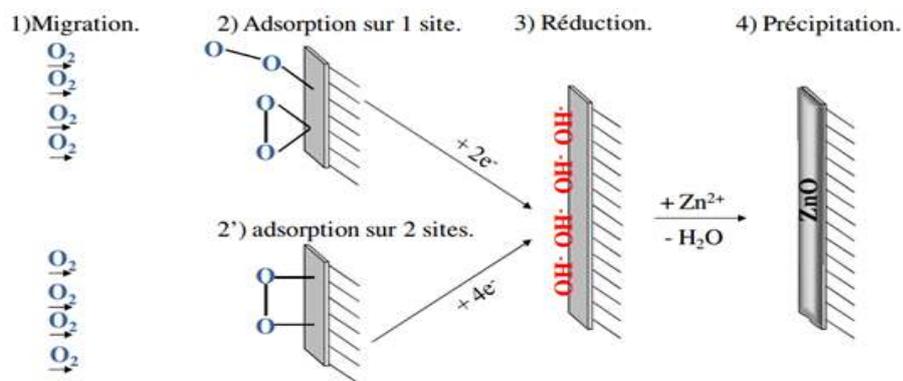
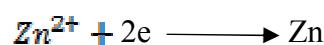


Figure 4.4. Différentes étapes du mécanisme de formation de ZnO par réduction de l'oxygène moléculaire

L'équilibre de cette réaction sera fortement déplacé vers la droite avec des températures élevées. Nous travaillerons donc à une température de 60°C.

La solution électrolytique utilisée pour le dépôt contient plusieurs espèces susceptibles de réagir, notamment Zn^{2+} et H_2O . Dans un premier temps, nous avons déterminé le potentiel de réduction de Zn^{2+} en zinc métallique dans nos conditions expérimentales. En effet, si l'on désire déposer de l'oxyde de zinc, il est nécessaire d'éviter la réaction de réduction de Zn^{2+} en zinc métallique. La réaction de réduction est :



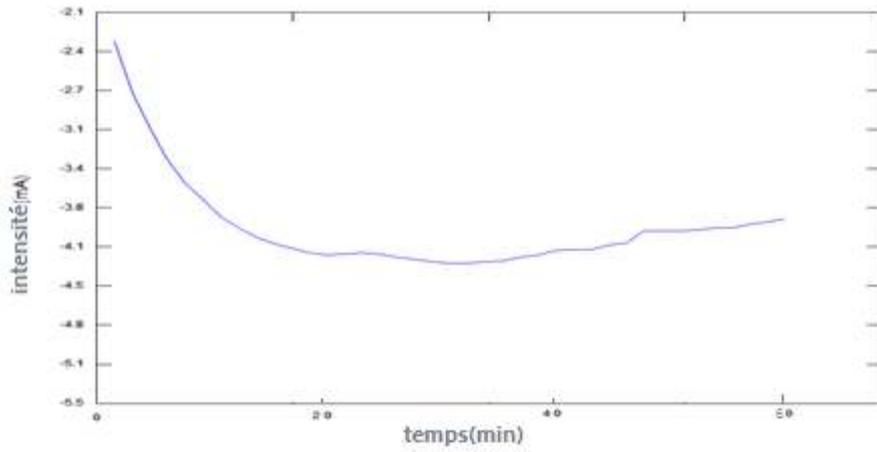


Figure 4.5. Courbe Chronoampérométrique $i = f(t)$ pour le codépôt de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+}$ pour $[\text{Zn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

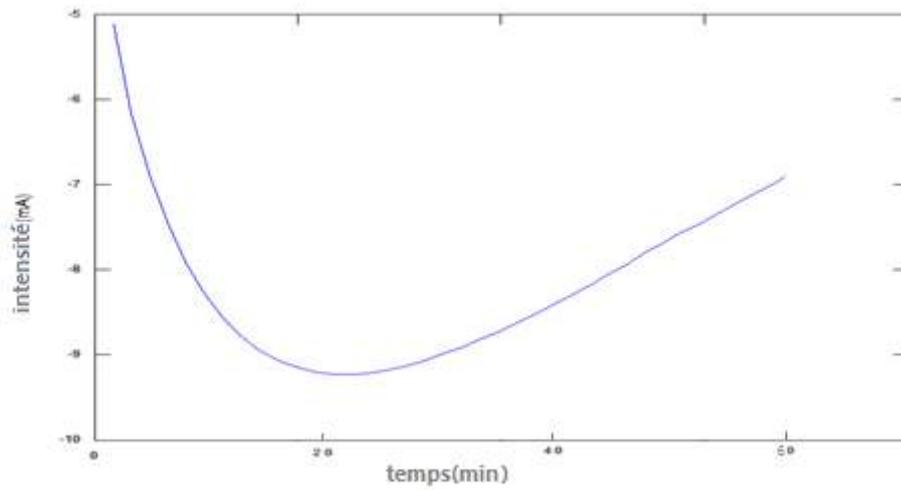


Figure 4.6. Courbe Chronoampérométrique $i = f(t)$ pour le codépôt de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+}$ pour $[\text{Zn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

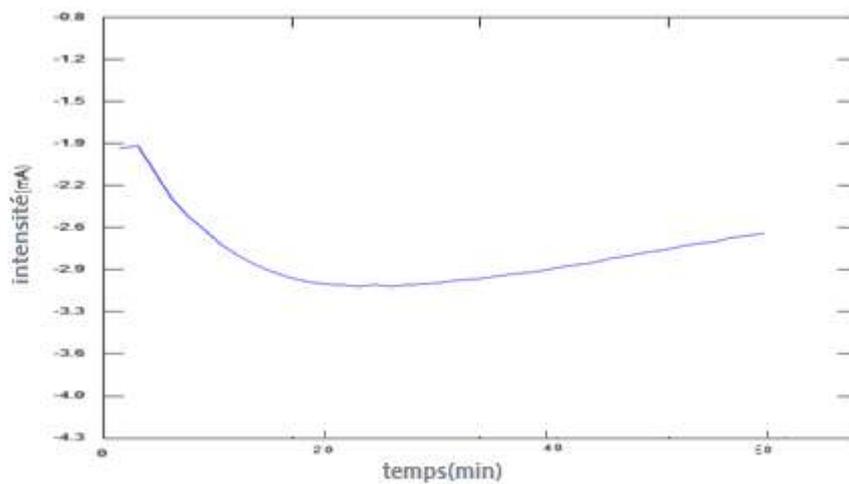


Figure 4.7. Courbe Chronoampérométrique $i = f(t)$ pour le codépôt de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ pour $[\text{Zn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

4.2.1 Choix du bain :

La Codéposition de $\text{Cu}_2\text{O}, \text{Zn}^{2+}$ doit se réaliser dans un seul bain. Pour réaliser ce dépôt on doit utiliser un bain qui nous permet de déposer les deux semi-conducteurs. Alors on doit utiliser un bain qui sera constitué à la fois d'un précurseur des ions Cu^{2+} qui est le CuSO_4 et un précurseur de Zn^{2+} qui sera le ZnSO_4 et réunir les conditions opératoires pour réussir le codépôt

4.2.2 Choix des conditions opératoires :

Un des objectifs de notre travail est de réaliser une codéposition des deux semi-conducteurs Cu_2O et ZnO . Pour pouvoir réussir il a fallu réunir les bonnes conditions et les paramètres de travail qui permettent d'avoir à la fois les deux semi-conducteurs supporter sur la même électrode en une seule étape d'électrodéposition, Nous devrions déterminer des paramètres de travail (pH, E, T,...) optimaux pour pouvoir réaliser la codéposition

Pour cela on avait superposé les deux diagrammes E-pH des deux semi-conducteurs figure 4.8.

Comme on peut voir les deux diagrammes donne une zone commune qui va de pH 5 à 13 avec un potentiel de -0.6 à -0.2, dans cette zone théoriquement il y a formation des deux semi-conducteurs Cu_2O et ZnO donc nous avons pensé que l'électrodéposition peut se produire seulement si on applique un pH et un potentiel compris dans la zone de l'intersection figure 4.8.

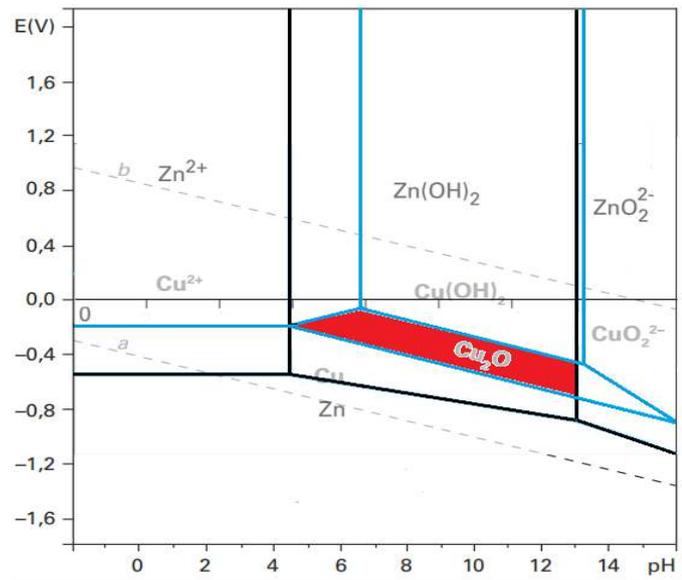


Figure 4.8. Zone d'intersection des diagrammes E-pH Cu_2O et ZnO

Alors la possibilité d'introduction du Zn^{2+} dans la couche du semi-conducteur Cu_2O peut augmenter le nombre de porteur, d'où le Zinc va jouer un rôle d'un état bloquant qui va non seulement augmenter le gap de la nouvelle couche déposer mais aussi de minimiser les recombinaison des paire électron/trou et augmenter l'efficacité de la couche déposer, pour bien

4.3 Dégradation du bleu de méthylène sur Cu_2O :

La dégradation de bleu de méthylène sur une électrode de Cu_2O se passe dans le réacteur expliqué dans le **Chapitre 1**. On prépare deux solutions de bleu de méthylène à deux concentrations 10 mg/L et 20mg/L, dans le réacteur, on verse un volume de 50 mL puis on introduit l'électrode qui supporte le Cu_2O et on ajoute 1 mL de H_2O_2 (30% volumique) et on laisse à l'obscurité pendant 30 minutes avant d'exposer à une source de lumière d'une puissance de 300 watt, la distance entre la source lumineuse (lampe) et le réacteur est 15 cm.

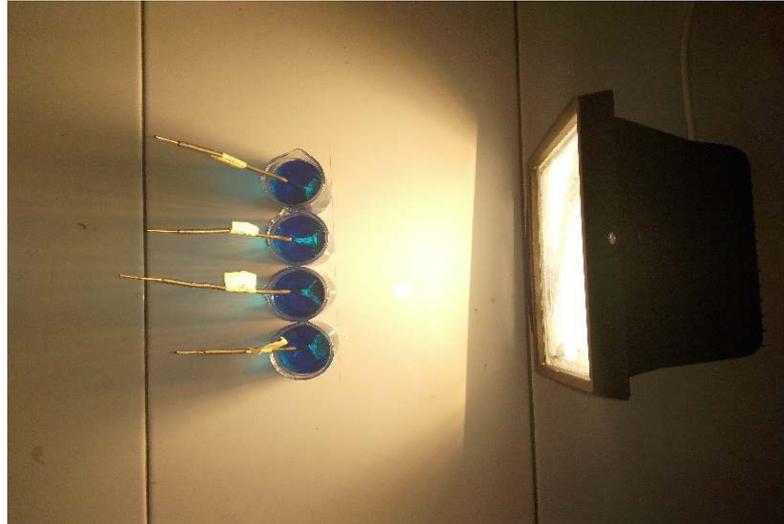


Figure 4.9. Processus de dégradation du colorant

La concentration en colorant est mesurée par la technique de l'absorption UV-visible d'un prélèvement de la solution chaque 20 minute au cours de la réaction. On choisit la longueur d'onde pour laquelle l'absorption est maximale soit 663 nm. Dans ces conditions les mesures sont les plus précises figure 4.10. Les valeurs ainsi obtenu sont regroupé dans les tableaux 4.1 et 4.2

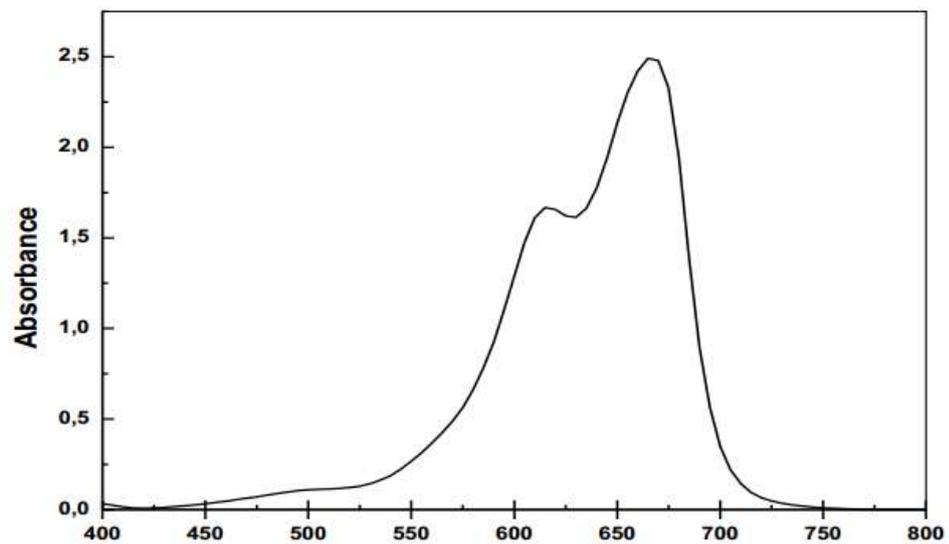


Figure 4.10. Spectre d'absorption du bleu de méthylène en solution dans l'eau

1^{er} cas : concentration du colorant $C_0 = 10 \text{ mg/L}$

Tableau 4.1. Évolution de l'absorbance A et concentration du colorant résiduelle C en fonction du temps pour une dégradation avec électrode de Cu_2O [C_0] = 10mg/L

t(min)	0	20	40	60	80	100	120	140	160
A	1.54	1,206	1,189	1,009	0,76	0,549	0,398	0,263	0,156
C(mg/L)	10	7,658	7,206	5,853	3,981	2,394	1,259	0,244	0

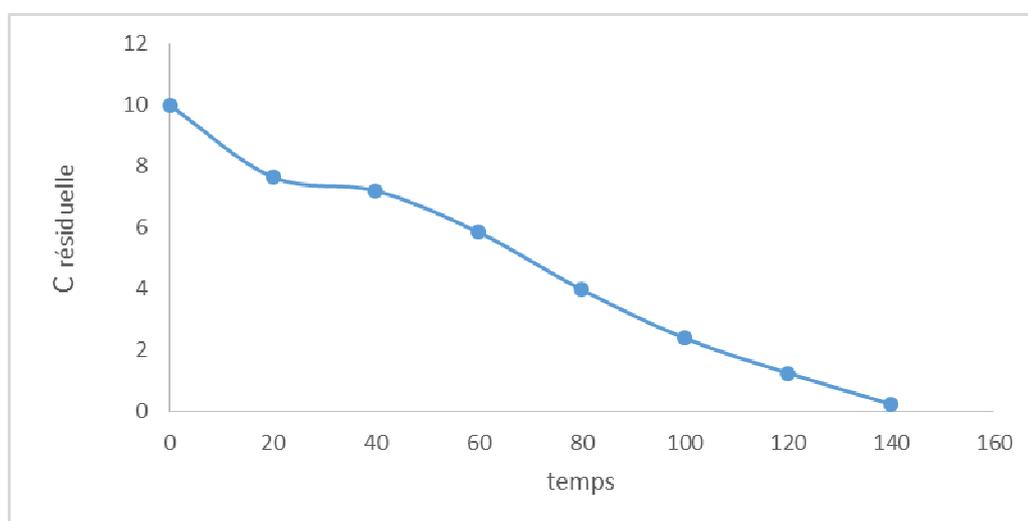


Figure 4.11. L'évolution au cours du temps de la concentration en colorant pour une dégradation sur une électrode de Cu_2O pour une concentration de colorant [C_0] = 10mg/L

2^{eme} cas : concentration du colorant $C_0 = 20 \text{ mg/L}$

Tableau 4.2. Évolution de l'absorbance A et concentration du colorant résiduelle C en fonction du temps pour une dégradation avec électrode de Cu_2O [C_0] = 20mg/L

t (min)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
A	2.305	2.204	2,086	1,888	1,58	1,316	1,028	0,832	0,72	0,485
C(mg/L)	20	19,103	17,620	15,133	11,301	7,947	4,329	1,866	0,459	0

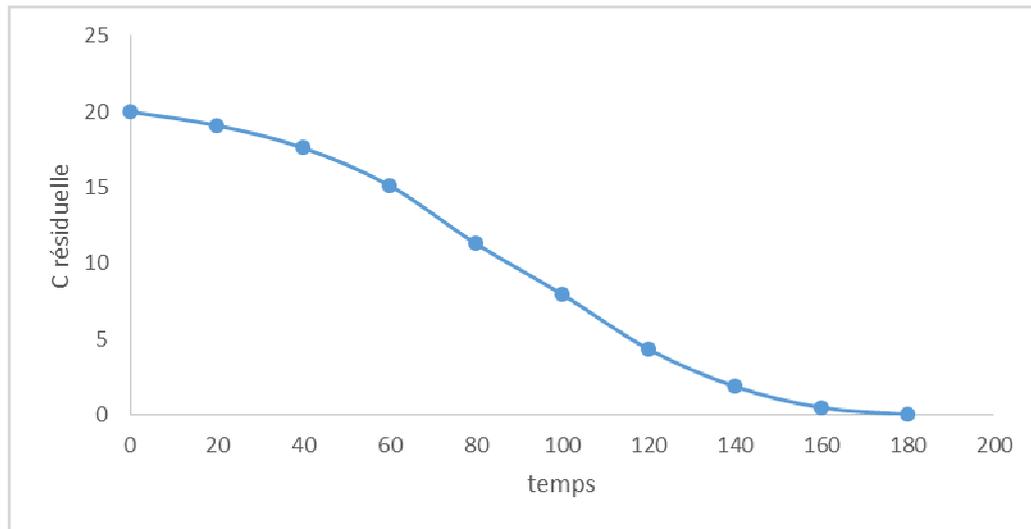


Figure 4.12. évolution au cours du temps de la concentration en colorant pour une dégradation sur une électrode de Cu_2O pour une concentration de colorant $[C_0]= 20\text{mg/L}$

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de ce paramètre dans le procédé, Nous avons fait varier la concentration du bleu de méthylène de 10 et 20 mg/L en fixant les autres paramètres

On constate une diminution de la concentration résiduelle en présence du semi-conducteur Cu_2O , cette diminution est traduite par l'action de la lumière sur le Cu_2O qui aboutit généralement à l'oxydation du colorant sur le semi-conducteur

Le colorant était donc minéralisé et on remarque la diminution de la couleur bleu de la solution. Pour une durée de temps suffisamment long on obtient une solution incolore et une absorbance nulle.

4.4 Dégradation de bleu de méthylène sur Cu_2O en présence de Zn^{2+} :

La concentration du zinc joue un rôle important sur l'efficacité du procédé de dégradation ainsi que le dépôt de ZnO . Pour cela, nous avons déterminé la concentration optimale pour la dégradation du bleu de méthylène, en faisant varier la concentration de Zn^{2+} de $5 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

4.4.1 Effet de la concentration de Zn^{2+} :

1^{er} cas : concentration du colorant $C_0 = 10 \text{ mg/L}$

Tableau 4.3. Évolution de l'absorbance A et concentration du colorant résiduelle C en fonction du temps pour une dégradation avec électrode de Cu_2O/ZnO pour $[C_0] = 10 \text{ mg/L}$ et $[Zn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

t(min)	0	20	40	60	80	100	120	140
A	1,54	1,347	1,156	0,952	0,633	0,421	0,272	0,164
C(mg/L)	10	8,719	6,958	5,424	3,026	1,432	0,312	0

Tableau 4.4. Évolution de l'absorbance A et concentration du colorant résiduelle C en fonction du temps pour une dégradation avec électrode de Cu_2O/ZnO pour $[C_0] = 10 \text{ mg/L}$ et $[Zn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

t(min)	0	20	40	60	80	100	120	140
A	1,54	1,295	1,173	0,923	0,617	0,391	0,267	0,148
C(mg/L)	10	8,328	7,086	5,206	2,906	1,206	0,274	0

Tableau 4.5. Évolution de l'absorbance A et concentration du colorant résiduelle C en fonction du temps pour une dégradation avec électrode de Cu_2O/ZnO pour $[C_0] = 10 \text{ mg/L}$ et $[Zn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

t(min)	0	20	40	60	80	100	120	140
A	1,54	1,321	1,214	1,078	0,819	0,592	0,439	0,3
C(mg/L)	10	8,524	7,394	6,372	4,424	2,718	1,567	0,522

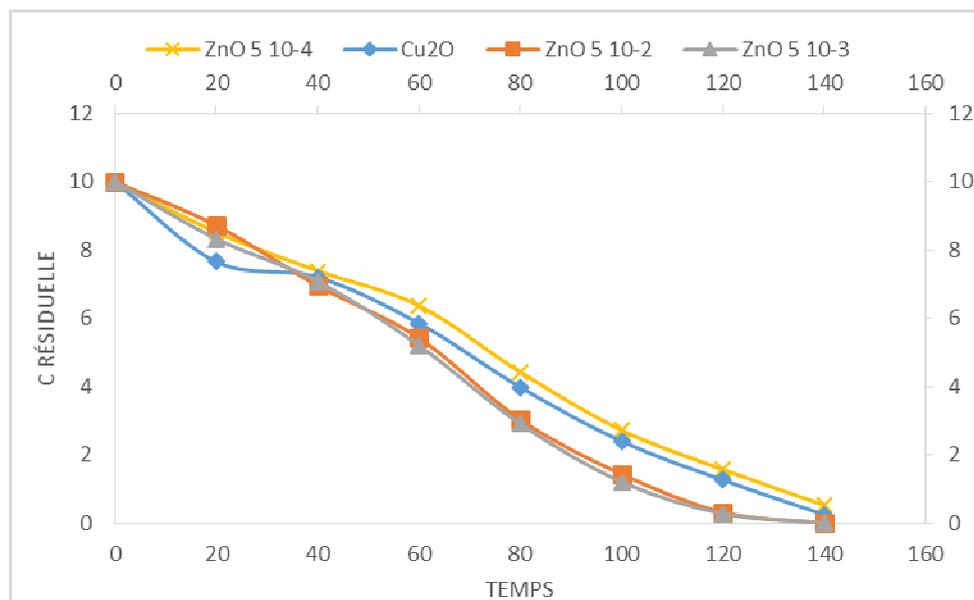


Figure 4.13. Concentration de colorant résiduelle en fonction du temps pour une dégradation sur une électrode de Cu_2O/ZnO pour différente concentration de Zn^{2+} et une concentration de colorant $[C] = 10mg/L$

2^{ème} cas : concentration du colorant $C_0 = 20 mg/L$

Tableau 4.6. Valeurs des absorbance A et concentration du colorant résiduelle C en fonction du temps pour une dégradation avec électrode de Cu_2O/ZnO pour $[C_0] = 20mg/L$ et $[Zn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} mol/L$

t(min)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
A	2.305	2,213	2,096	1,909	1,655	1,315	1,145	0,894	0,702	0,528
C(mg/l)	20	19,216	17,746	15,396	12,206	7,934	5,798	2,645	0,233	0

Tableau 4.7. Valeurs des absorbance A et concentration du colorant résiduelle C en fonction du temps pour une dégradation avec électrode de Cu_2O/ZnO pour $[C_0] = 20mg/L$ et $[Zn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} mol/L$

t(min)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
A	2.305	2,09	1,938	1,814	1,532	1,2	0,987	0,792	0,6	0,453
C(mg/l)	20	17,216	15,67	14,203	10,66	6,48	3,81	1,364	0	0

Tableau 4.8. Valeurs des absorbance A et concentration du colorant résiduelle C en fonction du temps pour une dégradation avec électrode de Cu_2O/ZnO pour $[C_0]= 20mg/L$ et $[Zn^{2+}]=5 \cdot 10^{-4} mol/L$

t(min)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
A	2.305	2,206	2,109	1,928	1,67	1,421	1,156	0,921	0,729	0,558
C(mg/l)	20	19,12	17,909	15,635	12,394	9,266	5,937	2,984	0,572	0

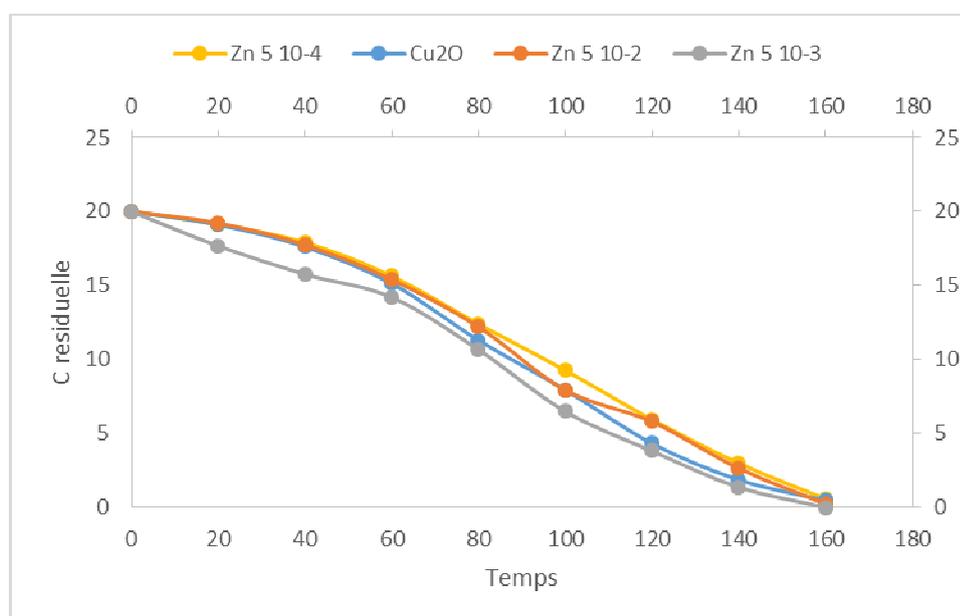
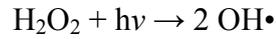


Figure 4.14. évolution au cours du temps de la concentration en colorant pour une électrode de Cu_2O/ZnO pour différente concentration de Zn^{2+} et une concentration de colorant $[C] = 20mg/L$

La concentration de Zn^{2+} a une influence sur la dégradation du bleu de méthylène. Par l'ajout de Zn^{2+} , le rendement de dégradation augmente en un temps court par rapport à Cu_2O et à une concentration de $5 \cdot 10^{-3} M$, la concentration de Zn^{2+} optimale à laquelle le rendement de dégradation après deux heures est de 97 % pour une concentration initial en colorant $[C_0]= 10 mg/L$, et de 80 % pour une concentration initial en colorant $[C_0]= 20 mg/L$

L'effet du Zn^{2+} sur la dégradation du bleu de méthylène est expliqué par :

-La contribution à la génération des radicaux hydroxyles supplémentaires, additionnels à ceux formés par le H_2O_2 sous l'action de la lumière et le Cu_2O



Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant, de leur réactivité élevée.

- l'augmentation du nombre de porteurs de charge et le piégeage des électrons pour éviter une perte d'énergie causée par les phénomènes de recombinaison des charges et rendre la photo-catalyse plus efficace

Nous n'avons pas pu caractériser les couches de dépôt réalisées, alors théoriquement si on réunit tous les paramètres opératoires le dépôt de ZnO sera réussi, mais à cause du manque de matériel on se contente de dire que l'ajout de Zn^{2+} lors du dépôt a une influence sur ce dernier, car soit on a formation d'une phase nouvelle donc dépôt de ZnO sinon les atomes de Zn peuvent s'insérer dans le réseau cristallin du Cu_2O sous forme de dopant, ce qui est sûr est que la présence de Zn^{2+} a une influence positive sur l'activité photocatalytique du semi-conducteur déposé.

4.4 Conclusion :

Un montage expérimental a été conçu afin de réaliser des expériences de photocatalyse. Il a été montré que la réaction de décoloration photocatalytique du bleu de méthylène avec deux matériaux semi-conducteurs Cu_2O et Cu_2O/Zn^{2+} déposés sur des plaques d'acier inoxydable est efficace et sans détachement du dépôt de son support.

Une mise en évidence de l'activité photocatalytique du dépôt Cu_2O et Cu_2O/Zn^{2+} par la méthode d'électrodéposition sur des plaques d'acier inoxydable.

Conclusion et perspective

Les matériaux semi-conducteurs ont de nombreuses applications et trouvent aujourd'hui une grande place de choix dans les applications pour les énergies renouvelables non polluantes mais aussi pour les applications de dépollution grâce à leurs propriétés photocatalytiques. Ces propriétés peuvent permettre d'abattre les pollutions de l'eau dans un environnement dont la pollution ne cesse d'augmenter.

L'intérêt principal de la photocatalyse réside dans son efficacité à éliminer une large gamme de polluants, en particulier ceux difficilement oxydables par les méthodes conventionnelles. En outre, cette technique permet de transformer certains composés toxiques en composés moins toxiques.

Face aux difficultés (filtration ou séparation du photocatalyseur avec l'eau) liées à l'utilisation de l'eau traitée par photocatalyse utilisant des semi-conducteurs sous forme de poudre, les limites liées à la technique (les limites de transfert de masse, diminution l'efficacité de la dégradation à cause de l'excès en catalyseur qui va empêcher la pénétration des rayons), la photocatalyse supportée peut être une voie alternative et révolutionnaire

Les objectifs qui avaient initialement fixés lors du démarrage mémoire ont été en partie atteints, on avait pu déposer les semi-conducteurs sur un support en acier inoxydable,

Il a été montré que pour les électrodes de Cu_2O déposé en présence de Zn^{2+} présentaient une activité photocatalytique légèrement supérieure à celle du Cu_2O pour une concentration optimale en Zn^{2+} , $[\text{Zn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

La dégradation des colorants est effectuée par l'action de la lumière sur le semi-conducteur électrodéposé, d'où intérêt du choix des semi-conducteur est leur domaine de travail qui est le visible, ce qui rend le processus de photo dégradation facile à réaliser en comparant avec d'autres semi-conducteurs qui travaillent dans le domaine UV.

Bibliographie

- [1] Piscopo Antoine, Thèse de doctorat, Université de Metz **2002**.
- [2] Fujishima A., Honda K., Nature **1972**, 238, 37
- [3] G. Colon, M.C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M.G. Cutrufello J.A. Navió Appl. Catal., B : Environ **2006**, 63, 45–59.
- [4] W. A. Harrison. Electronic structure and the properties of solids : the physics of the chemical bond. Dover Publications, 1989.
- [5] J. W. Gibbs and H. A. Bumstead. Scientific papers of j. willard gibbs : thermodynamics. Longmans, Green and Company, 1906
- [6] L. Pearce Williams. Experimental Researches in Electricity. Vols. 1 to 3. Michael Faraday. Dover, New York, 1965. Vols. 1,2 and 3. Science, 150(3696) :598–599, 1965.
- [7] R. Stern and J. Perry. Low-energy electron-diffraction dispersion surfaces and band structure in three-dimensional mixed laue and bragg reflections. Reviews of Modern Physics, 41(2) :275–295, 1969.
- [8] W. Mönch. Semiconductor Surfaces and Interfaces. Springer Science and Business Media, 2001.
- [9] A. H. Wilson. The theory of electronic semi-conductors. Proceedings of the Royal Society of London A, 133(822) :458–491, 1931.
- [10] M. BENAICHA, Mémoire de Magister, « Influence des additifs Organiques dans le Processus d'Electrodéposition des Multicouches Cu-Ni-Cr.», Université F. Abbas, Setif (1997).
- [11] A. J. BARD and L. R. FAULKNER : Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, 2nd edition, John Wiley & Sons, (2001)
- [12] N. de Zubov, M. Pourbaix, Atlas d'Equilibres Electrochimiques (éditions M. Pourbaix), Gauthier-Villars and Cie, Paris 1963.
- [13] F. LENOIR, R. WIART, Extrait de "Métaux, Corrosion et Industrie", (1972), p. 557.
- [14] W. LORENZ, Z. Naturforsch, 9a (1954), p. 716
- [15] J. BOCKRIS and G.A. RAZUMNEY, "Fundamental aspects of electrocrystallization", Plenum press, New-York (1967), p. 27.
- [16] K. SATO, Advances in Crystal Growth Research, Elsevier (2001).
- [17] J.W. DINI, "Electrodeposition, the Materials Science of Coatings and Substrates", Noyes Publications (1992), p. 195.

- [18] G.Yogeeswaran, C.R. Chenthamarakshan, A. seshadri, N.R. de tacconi, K. Rajeshawar, *Thin solid films*, V. 515, 2006
- [19] *Techniques de l'Ingénieur / Traitement des surfaces de métaux en milieux aqueux Réf internet 42359*
- [20] World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, **2004**, 3rd ed., vol. 1 recommendations, Geneva, p. 366.
- [21] World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, **2006**, first addendum to 3rd ed., vol. 1 recommendations, Geneva. p. 68
- [22] H. Karlsson, D. Muir, C.F. Teixeira, D.A. Burniston, W. M. J. Strachan, R.E. Hecky, J. M. Harve, A. Bootsma, N. P. Grift, K. A. Kidd, B. Rosenberg, Persistent Chlorinated Pesticides in Air, Water, and Precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (21), **2000**, 4490–4495.
- [23] A. Begum, S. HariKrishna, I. Khan, Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka, *ChemTech*, 1, **2009**, 245-249
- [24] P. Hartemann, Contamination des eaux en milieu professionnel, *EMC-Toxicologie Pathologie 1*, **2004**, 63–78.
- [25] M. Farhadian, D. Duchez, C. Vachelard, C. Larroche, Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review, *Water Res.*, 42, **2008**, 1325 – 1341.
- [26] J.L. Acero, F. J. Benítez, F. J. Real, M. González, Chlorination of organophosphorus pesticides in natural waters, *J. Haz. Mat.*, 153, **2008**, 320-328.
- [27] B. Langlais, D. A. Reckhow, D. R. Brink, *Ozone in water treatment*, AWWA Research Foundation, Compagnie générale des eaux, Paris, France.
- [28] J. Staehelin, and J. Hoigné, Decomposition of ozone in water : rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. And Techn.*, 16, **1982**, 676-680.
- [29] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *J. Hazard. Mat.*, 92, **2002**, 33-50.
- [30] A. Fujishima, X.T. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*, 63, **2008**, 515-582.
- [31] A.E. Becquerel, *Le spectre solaire et la constitution de la lumière électrique*, C.R. l'Acad. Sci, **1839**.

- [32] Techniques de l'ingénieur : Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, Catalyse et procédés catalytiques, Réf. Internet : 42325 | 2e édition
- [33] J.H. Carey, J. Lawrence, H.M. Tosine, Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16, **1976**, 697-701.
- [34] A.L. Linsebigler, L. Guangquan, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces. : principles. mechanisms. And selected results, *Chem. Rev.*, 95, **1995**, 735-758.
- [35] R.W. Matthews, Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, *J. Catal.*, 111, **1988**, 264-272.
- [36] Y. Nosaka, M.A. Fox, Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width, *J. Phys. Chem.*, 92, **1988**, 1893-1897.
- [37] Thèse En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, Présentée et soutenue par Ménana HADDOU Le 05 février 2010. Titre : Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse
- [38] E.H. Kennard, E.O. Dieterich., An Effect of Light upon the Contact Potential of Selenium and Cuprous Oxide, *Phys. Rev.* 9 (1917) 58–63. doi:10.1103/PhysRev.9.58.
- [39] L.O. Grondahl, Theories of a New Solid Junction Rectifier, *Science.* 64 (1926) 306–308. doi:10.1126/science.64.1656.306.
- [40] Thèse Pour obtenir le grade de docteur de L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, Présentée par Laurent BERGEROT
- [41] R. Restori and D. Schwarzenbach, Charge density in cuprite, Cu₂O, *Acta Cryst.* Vol. B42, **1986**, 201-208.
- [42] A. Mittiga, E. Salza, F.Sarto, M. Tucci, and R. Vasanthi, Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate, *Applied physics letters*, Vol. 88, **2006**, 163502 (12).
- [43] J.P. Hu, D. J. Payne, R. G. Egdell, On-site interband excitations in resonant inelastic Xray scattering from Cu₂O, *Physical Review B*, Vol. 77, **2008**, 155115 (1-10).
- [44] W. Siripala, L.D.R.D. Perera, K.T.L. De Silva, J.K.D.S Jayanetti, Study of annealing effects of cuprous oxide grown by electrodeposition technique, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.44, **1996**, 251-260.

- [45] Y. Nakano, S. Saeki, Shu ; T. Morikawa, Optical bandgap widening of p-type Cu₂O films by nitrogen doping, *Applied physics letters*, Vol.94, **2009**, 022111 (1-3).
- [46] J. Xue, Q. Shen , W. Liang , X. Liu, L. Bian, B. Xu, Preparation and formation mechanism of smooth and uniform Cu₂O thin films by electrodeposition method, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 216, **2013**, 166–171.
- [47] L. Zhang, L. McMillon, J. McNatt, Gas-dependent bandgap and electrical conductivity of Cu₂O thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 108, **2013**, 230–234
- [48] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, Morphology evolutions and optical properties of Cu₂O films by an electrochemical deposition on flexible substrate, *Applied Surface Science*, Vol. 258, **2012**, 3232–3236.
- [49] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N°00036-1451.
- [50] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau, *Surface Science*, 373 (1997) 409.
- [51] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review B*, 68 (2003) 125417.
- [52] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics*, 25 (1986) 776-779.
- [53] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *Applied Physics. Letters*, 80 (2002) 3518.
- [54] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *Journal of Physics D : Applied. Physics*, 31 (1998) 19.
- [55] E. Baur, J. Tobler, *Zeitschrift für Elektrochemie* 6 (1933) 169.
- [56] B. Lin, Z Fu, Y. Jia, *Applied Physics Letters* 79 (2001) 943.
- [57] C. Kittel, *Physique de l'état solide 5e édition*. Paris : Dunod Université, Bordas (1983) ISBN 2-04 010611-1.
- [58] W. Yang, R.D. Vispute, S. Choopun, R.P. Sharma, T. Venkatesan, and H. Shen, Ultraviolet photoconductive detector based on epitaxial Mg_{0.34}Zn_{0.66}O thin films. *Applied Physics Letters* 78 (18) (2001), p. 2787-2789.
- [59] Y.S. Park, C.W. Litton, T.C. Collins, and D.C. Reynolds, Exciton spectrum of ZnO. *Physical Review* 143 (2) (1966), p. 512-519.
- [60] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, and T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Materials Science* 50 (3) (2005), p. 293- 340

- [61] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevin, *Journal of the American Chemical Society*, 75 (1953) 2850.
- [62] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., *Journal of the American Chemical Society*, 76 (1954) 820.
- [63] G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis, Principles and Applications*, second edition Oxford Scientific Publications (1987).